PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 5 — 1. März 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 7 am 14. März 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

K. Becker, Die physikalischen Eigenschaften hochschmelzender Verbindungen. Mit Tafel I. S. 185.

Originalmitteilungen:

R. Döpel, Untersuchung des negativ geladenen *H*-Atoms auf Lichtemission im photographisch erfaßbaren Gebiet. S. 199.

M. Biltz, Blau- und Grünempfindlichkeit photographischer Schichten in absolutem Maße. S. 200.

H. Fahlenbrach, Zur Interpretation des Weißschen Gesetzes. S. 204.

E. Vogt, Zusatz zu der vorstehenden Arbeit: „Zur Interpretation des Weißschen Gesetzes". S. 207.

E. Hofmann, Bemerkung zur Frage des Wärmeübergangs strömender Flüssigkeiten in Rohren. S. 208.

R. Hermann, Wärmeübergang bei freier Konvektion II. Lösung der Grenzschichtgleichungen für den horizontalen Zylinder (stationärer Fall). S. 211.

M. E. Spaght, Fr. Hein und H. Pauling, Dipolmomente von $SnCl_4$ und einiger Derivate. S. 212.

S. Franck, Stauboberflächenbewegungen in elektrischen Feldern. S. 214.

J. Kunz, Erhaltung der Energie und des Impulses im photoelektrischen Effekt. S. 218.

J. Kunz, Über die klassische Verteilung der Elektronen im photoelektrischen Effekt der Röntgenstrahlen. S. 219.

P. Melchior, Ergänzung zur Arbeit von H. Deutler: Experimentelle Untersuchungen über die Abhängigkeit der Zugspannungen von der Verformungsgeschwindigkeit. S. 220.

H. Deutler, Erwiderung. S. 221.

Besprechungen:

F. Dessauer, 10 Jahre Forschung auf dem physikalisch-medizin. Grenzgebiet. S. 222.

P. Fleury, Étalons Photométriques. S. 223.

Mathematik und ihre Anwendungen. Bd. X: W. Müller, Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten. S. 223.

J. Nikuradse, Gesetzmäßigkeiten der turbulenten Strömung in glatten Rohren. S. 223.

W. H. Rodebush und E. K. Rodebush, An Introductory Course in Physical Chemistry. S. 223.

G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde. 4. Aufl. S. 224.

Personalien. S. 224. — **Gesuche.** S. 224.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die physikalischen Eigenschaften hochschmelzender Verbindungen.

Von Karl Becker.

Mit Tafel I.

Inhaltsverzeichnis.

A. Herstellung der Verbindungen.
1. Herstellung der pulverförmigen Verbindungen.
a) Herstellung pulverförmiger Karbide.
b) Herstellung pulverförmiger Nitride.
c) Herstellung pulverförmiger Boride.
2. Reinigung der pulverförmigen Verbindungen
3. Herstellung durch Karburieren oder Nitrieren aus der Gasphase.
4. Herstellung durch Aufwachsen aus der Gasphase.
B. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen für sich allein.
1. Gitterstruktur und Dichte.
2. Härte.
3. Festigkeit.
4. Thermische Eigenschaften.
a) Schmelzpunkt.
b) Verdampfungsgeschwindigkeit.
c) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.
5. Elektrische Eigenschaften.
a) Elektrische Leitfähigkeit.
b) Supraleitfähigkeit.
c) Elektronenemission.
6. Magnetische Eigenschaften.
7. Optische Eigenschaften.
C. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen in Legierung miteinander.
1. Binäre Karbidsysteme.
2. Ternäre Karbidsysteme.
3. Karbid-Nitridsysteme.
D. Physikalische Eigenschaften von Legierungen der hochschmelzenden Hartstoffe mit artfremden Metallen.
1. Physikalische Eigenschaften der Legierungen von Wolframkarbid mit Kobalt.
a) Härte.
b) Dichte.
c) Mechanische Eigenschaften.
d) Magnetische Eigenschaften.
e) Elektrische Eigenschaften.
f) Thermische Eigenschaften.
2. Physikalische Eigenschaften der Legierungen von Tantalkarbid mit Metallen der Eisengruppe.
E. Schlußbetrachtungen.

Die hochschmelzenden Hartstoffe, deren physikalische Eigenschaften in diesem Bericht besprochen werden, haben in den letzten Jahren aus mancherlei Gründen eine zunehmende technische und wissenschaftliche Bedeutung erlangt. Unter hochschmelzenden Hartstoffen verstehen wir gewisse Karbide, Nitride und Boride, meist

binärer Art, der hochschmelzenden Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems. Diese Verbindungen zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte, durch besondere Härteeigenschaften und durch einen metallischen Charakter sowie eine große chemische Widerstandsfähigkeit nicht nur vor anderen Karbiden, Nitriden und Boriden aus, sondern sie nehmen überhaupt ganz allgemein eine Sonderstellung ein. Ihr Schmelzpunkt übertrifft in vielen Fällen den der höchstschmelzenden Metalle um ein beträchtliches. Ihre Härte liegt fast ausnahmslos zwischen der des Korunds und der des Diamanten. Bei Zimmertemperatur werden sie, wenn überhaupt, nur von den stärksten Säuregemischen oder von starken oxydierenden, alkalischen Lösungsmitteln sehr langsam angegriffen. Ihr metallischer Charakter äußert sich in den thermischen und elektrischen Eigenschaften. So zeigen, wie wir noch im einzelnen sehen werden, im besonderen die Boride dieser Körperklassen eine elektrische Leitfähigkeit, die auch zahlenmäßig nicht von der gut leitender Metalle abweicht. Manche hochschmelzende Hartstoffe neigen ferner zur Legierungsbildung mit reinen Metallen. Gerade Systeme dieser Art haben in jüngster Zeit eine hervorragende technische Bedeutung als Schneidmaterialien erlangt.

Eine eingehende Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der hochschmelzenden Hartstoffe ist erst in den letzten Jahren erfolgt. Dies liegt daran, daß die Bedeutung dieser Stoffe für die Technik erst vor nicht langer Zeit erkannt worden ist, und daß zudem die Methoden erst geschaffen werden mußten, welche die Reindarstellung der Stoffe in einer für physikalische Messungen geeigneten Form ermöglichten. Hierzu gehört vor allem die Möglichkeit der Beherrschung hoher und höchster Temperaturen durch Schaffung geeigneter Öfen (1) (2).

Da die hochschmelzenden Karbide, Nitride und Boride, wie der obige Überblick gezeigt hat, in vielen Beziehungen besonders ausgeprägte Eigenschaften besitzen, so z. B. einen hohen Schmelzpunkt neben einer großen Härte, haben diese Stoffe auch ein großes theoretisches Interesse. Denn sicherlich sind die Zusammenhänge nicht nur zufälliger Natur, sondern wohlbegründet durch Konstitution, Wertigkeit und andere Eigenschaften. Versuche, die Zusammenhänge klarzulegen, sind daher, von diesen Stoffen ausgehend, in jüngster Zeit mit einem gewissen Erfolg unternommen worden (3).

A. Herstellung der Verbindungen.

1. Herstellung der pulverförmigen Verbindungen.

Bevor die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften im einzelnen erfolgt, müssen zunächst einige Ausführungen über die Herstellung der Verbindungen gemacht werden. Dabei soll insofern eine Beschränkung erfolgen, als nur die Methoden, die zu reinen Stoffen führen, kurz beschrieben werden sollen. Auf die früher allein übliche Herstellung der Verbindungen in Form der geschmolzenen Reguli (4), (8), die in der Regel zu wenig reinen Stoffen führt, sei daher nicht näher eingegangen.

a) Herstellung pulverförmiger Karbide.

Die Herstellung der reinen hochschmelzenden Karbide in Pulverform von Metallen der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems kann allgemein so erfolgen, daß das pulverförmige Gemisch des Metalls oder des entsprechenden Oxydes mit der erforderlichen Menge Kohlenstoff auf solche Temperaturen erhitzt wird, daß eine Karbidbildung erzwungen wird (5), (6), (7). Sämtliche der in Betracht kommenden Karbide lassen sich so in pulverförmiger Form auf dem Wege der Erhitzung der Ausgangskomponenten in großer Reinheit herstellen. Es sind dies Titankarbid (5), (7), (9), (10), Zirkonkarbid (5), (7), (11), (12), (13), (14), Hafniumkarbid (6), (7), Vanadinkarbid (5), (7), (12), (15), Tantalkarbid (5), (7), (16), Niobkarbid (5), (7) sowie die Wolfram- und Molybdänkarbide. Um die Reaktionsprodukte vollständig in die Karbide zu überführen, genügt eine halbstündige Erhitzung bei 2200° C. In den meisten Fällen, so besonders bei der Herstellung der Karbide des Molybdäns, Wolframs und Tantals, sind auch niedere Temperaturen, von 1400—1600°, ausreichend, um in technisch geeigneten Zeiten eine Karbidbildung zu erzielen.

Die zuletzt genannten Karbide sind besonders eingehend auf ihre Herstellung und auch auf ihre Eigenschaften hin untersucht worden, da sie, im besonderen die Wolframkarbide, ein großes technisches Interesse besitzen. Im Gegensatz zu den übrigen hochschmelzenden Karbiden bilden die hochschmelzenden Metalle der 6. Gruppe, also Wolfram und wohl auch Molybdän, mit Kohlenstoff mehrere Verbindungen (19), (20), (21), (22). Während früher eine ganze Anzahl von Karbiden des Wolframs beschrieben sind, so z. B. das W_3C (17) und das W_3C_4 (18), dürfte durch neuere Untersuchungen (19), (20), (21), (22) feststehen, daß nur das Wolframammonokarbid und das Diwolframkarbid sowie die entsprechenden Molybdänkarbide existenzfähig sind (25), (26).

Mit Ausnahme des Zirkonkarbids zeigen die genannten Karbide keine große Löslichkeit von Kohlenstoff. Im besonderen besitzen die Wolframkarbide kein erhebliches Lösungsvermögen für den Kohlenstoff (99).

b) Herstellung pulverförmiger Nitride.

Die Darstellung der pulverförmigen Nitride erfolgt durch Glühen des Metallpulvers in einem Stickstoff- oder in einem stickstoffabspaltenden Gasstrom (7) oder auch durch Glühen eines Oxydkohlegemisches in einem Stickstoffstrom (27).

Es sind hierzu, im besonderen beim Glühen des Metalles, erheblich niedrigere Temperaturen, als sie für die Karbide die Regel sind, notwendig. Temperaturen von 1100—1200° C reichen in den meisten Fällen aus.

Auf diese Weise lassen sich herstellen das Titannitrid (7), (27), (28), das Zirkonnitrid (7), (27), das Hafniumnitrid, das Vanadinnitrid (7), (27) sowie das Tantal- und Niobnitrid (7), (27), (29). Die Wolfram- und Molybdännitride sind im Gegensatz zu den genannten Nitriden unbeständige Verbindungen, die sich nicht nach den beschriebenen einfachen Verfahren herstellen lassen und die bei hoher Temperatur wieder in ihre Bestandteile zerfallen (30), (31), (32).

c) Herstellung pulverförmiger Boride.

Die Reindarstellung der Boride von Metallen der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems im pulverförmigen Zustand erfolgt zweckmäßig durch Erhitzen der reinen Metalle mit Bor im erforderlichen Mischungsverhältnis im Vakuum (6), (7).

Die Bildungstemperaturen der bisher untersuchten Boride liegen bei etwa 1800—2200° C.

2. Reinigung der pulverförmigen Verbindungen.

Um eine möglichst große Reinheit der so hergestellten hochschmelzenden binären Verbindungen zu erreichen, werden die zusammengepreßten Stäbe bzw. Pastillen auf Temperaturen bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt. Dabei verdampfen die gegenüber den hochschmelzenden Verbindungen wesentlich niedriger schmelzenden Verunreinigungen während der Hochsinterung (33). Die Karbide werden zunächst nach dem Zusammenpressen im Kohlerohrofen, der von Wasserstoff durchspült wird, auf zwischen 2500 und 3000° C liegende Temperaturen vorgesintert. Die Nitride werden in einem Wolframkurzschlußofen unter Stickstoffspülung bis auf 2300° C vorgeglüht und die Boride im Vakuum bis Temperaturen von 2500° C erhitzt. Die auf diese Weise nunmehr hinreichend verfestigten Stäbe werden in der in Fig. 1 gezeigten Apparatur im Vakuum oder in indifferenten Gasen, wie Argon, bei den Nitriden auch im Stickstoff bis nahe zum Schmelzpunkt hochgesintert. Das gleiche Sinterverfahren ist neuerdings auch von anderer Seite (34) zur Reinigung von Spektralkohle benutzt worden. Dem hier verwendeten Sinterverfahren selbst kommt technisch neuerdings eine große Bedeutung zu. Es wurde hierfür der Begriff Metallkeramik geprägt (35).

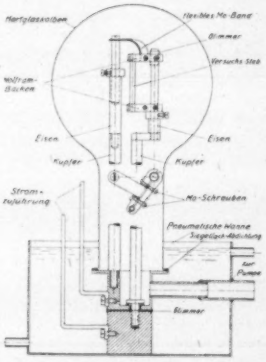


Fig. 1.

3. Herstellung durch Karburieren oder Nitrieren aus der Gasphase.

Die bisher beschriebene Methode erscheint besonders geeignet, um größere Mengen der Stoffe herzustellen. Andere Wege führen indessen gleichfalls zu sehr reinen Produkten; sie haben außerdem den Vorteil, daß die Stoffe in einer für physikalische Messungen geeigneten Form erhalten werden. Der erste dieser Wege beruht darauf, daß Metalldrähte karburiert oder nitriert werden. Die Karburierung durch Erhitzen eines Metalldrahtes in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre ist besonders eingehend im Falle des Wolfram- (19), (39), des Tantalkarbids (16) und des Hafniumkarbides (7) untersucht worden. Bei der Karburierung muß darauf geachtet werden, daß der Partialdruck des Kohlenwasserstoffes, wie Toluol, Methan usw., nicht so hoch wird, daß neben der Karbidbildung freier graphitischer Kohlenstoff zur Abscheidung kommt, sondern daß der Kohlenwasserstoffpartialdruck nur so groß ist, daß die Menge des freiwerdenden Kohlenstoffes sofort wieder als Karbidkohlenstoff gebunden wird. Für die Geschwindigkeit der Reaktion ist neben der Konzentration, die Temperatur, die Zeit und die Dicke (19), (40) der Drähte maßgebend. In Fig. 2 ist nach Becker und Ewest (16) eine durch Karburieren eines Tantaldrahtes erhaltene Tantalkarbidwendel als Beispiel gezeigt. Die Wendel hat 50 Stunden bei 3400° abs. gebrannt.

4. Herstellung durch Aufwachsen aus der Gasphase.

Eine universelle Methode zur Herstellung drahtförmiger Stoffe bietet das sogenannte Aufwachsverfahren (7), (36), (37), (38). Das Verfahren beruht darauf, daß an einem als Träger dienenden glühenden Faden, wie Wolfram oder einem anderen hochschmelzenden Stoff, wie Platin, Molybdän, Kohle usw., die Dämpfe solcher Substanzen, welche die Komponenten der hochschmelzenden Körper in Gestalt von Halogenverbindungen, Wasserstoff- oder Sauerstoffverbindungen enthalten, gleichzeitig zur Dissoziation bzw. Reaktion gebracht werden, wobei sich die gewünschten Karbide, Nitride und Boride in reiner, fester und unter bestimmten Umständen einkristalliner Form auf dem Glühdraht niederschlagen.

Die Karbide werden durch Umsetzung der Halogenverbindungen der betreffenden Metalle mit Toluoldämpfen, Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen hergestellt. Die Abscheidung der Nitride erfolgt entsprechend mit Hilfe von Stickstoff oder Ammoniak, die der Boride mit Hilfe von Borbromiddämpfen. Auf das Verfahren sei indessen nicht näher eingegangen. Als Beispiel für einen Aufwachsdraht ist in Fig. 3 eine einkristalline Aufwachsung von Zirkonkarbid nach Moers (7) gezeigt.

B. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen für sich allein.

Von den physikalischen Eigenschaften sind natürlich diejenigen besonders eingehend untersucht worden, die von Bedeutung für einen technischen Verwendungszweck sind. Diese Eigenschaften sind vor allem der Schmelzpunkt sowie in einigen Fällen die optischen und elektrischen Eigenschaften, vor allem aber die Härte.

1. Gitterstruktur und Dichte.

Die hochschmelzenden Karbide und Nitride kristallisieren, mit Ausnahme der hexagonalen Verbindungen WC, W_2C und TaN, regulär im Steinsalztypus (41), (42). In Tab. I sind die Gitterkonstanten der regulär kristallisierenden Stoffe, die daraus berechneten Dichten sowie die gemessenen Dichten angegeben.

An dem gleichfalls von K. Becker und F. Ebert (42) untersuchten Skandiumkarbid, das in dem gleichen Verbindungstyp kristallisiert wie die obengenannten binären Karbide und Nitride, das aber infolge seiner Seltenheit keine technische Bedeutung besitzt, wurde durch Berechnung des Strukturfaktors festgestellt, daß diese Verbindungstypen ein Atomgitter besitzen, was auch von Friedrich (3) auf Grund theoretischer Überlegungen angenommen wurde.

Tabelle I.

Verbindungen	a Å	Dichte ber.	Dichte gem.
TiC	4,60	4,08	4,25
VC	4,30	5,25	5,36
ZrC	4,76	6,51	6,90
NbC	4,40	8,20	7,56
TaC_{α}	4,49	13,95	14,05
HfC	4,69	12,20	
TiN	4,40	4,81	5,18
VN	4,28	5,46	5,63
ZrN	4,63	6,97	6,93
NbN	4,41	8,26	8,40

Die beiden Wolframkarbide und das Tantalkarbid kristallisieren hexagonal. In der folgenden Tab. Ia sind nach den Untersuchungen von K. Becker (19), (53) für die Wolframkarbide, nach jenen von Hoyt (44) für die Molybdänkarbide und nach van Arkel (41) für das Tantalnitrid die Gitterkonstanten angegeben. Außerdem wurden die Wolframkarbide und Molybdänkarbide von Westgren und Phragmén (21) mit dem annähernd gleichen Resultat eingehend untersucht.

Tabelle Ia.

	a Å	c Å	c/a	$D_{\text{ber.}}$	$D_{\text{gem.}}$
WC	2,94	2,86	0,973	15,52	15,5
W_2C	2,99	4,72	1,575	17,15	17,2
TaN	3,05	4,95	1,62	14,1	—
MoC	4,88	6,54	1,34	—	8,40
Mo_2C	2,99	4,72	1,58	—	8,9

Die Atomabstände W–C betragen 2,22 Å beim WC, 2,15 Å beim W_2C, der Abstand W–W 2,86 Å beim WC und 2,78 Å beim W_2C. Die entsprechenden Abstände der C-Atome sind 2,86 und 2,99 Å.

In den Wolframkarbiden nimmt der Kohlenstoff das Atomvolumen des Diamanten ein, wie aus der Berechnung des Molekularvolumens aus den einzelnen Atomvolumina der beiden Komponenten folgt, die sich nach Biltz (45) additiv verhalten müssen. Dies wird als Grund für die große Härte der Wolframkarbide angesehen (19).

Die Atomkoordinaten der einzelnen Verbindungen sind für die regulär im Steinsalztyp kristallisierenden Karbide und Nitride folgende:

Metallatom: (000), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), (1/2 1/2 0).

Metalloidatom: (1/2 00), (0 1/2 0), (00 1/2), (1/2 1/2 1/2).

Bei den hexagonalen Verbindungen sind die Atomkoordinaten:

$WC - W$: (000); C: (1/3, 2/3, 1/2).

$W_2C - W$: (2/3, 1/3, $1/4 + 0{,}02$), (1/3, 2/3, $3/4 - 0{,}02$); C: (000).

$TaN - Ta$: (000); N: (1/3, 1/3, 1/2).

TaN bildet also zwei ineinandergestellte einfache hexagonale Gitter, ebenso wie das WC. Im W_2C bilden die Wolframatome ein beinahe hexagonal dicht gepacktes Gitter, die Kohlenstoffatome ein einfach hexagonales Gitter.

Die Gitterstruktur der hochschmelzenden Boride ist bisher anscheinend nicht näher bestimmt worden. Wahrscheinlich kristallisieren diese Stoffe tetragonal (43).

Tabelle III.

Karbide		Nitride		Boride	
TiC	3410° ± 90°	TiN	3220° abs. ± 50°	WB	3195° abs. ± 50°
ZrC	3805° ± 125°	ZrN	3255° abs. ± 50°	ZrB	3265° abs. ± 50°
HfC	4160° ± 150°	TaN	3360° abs. ± 50°		
NbC	3770° ± 125°				
TaC	4150° ± 150°				
Mo_2C	2960° ± 50°				
MoC	2965° ± 50°				
W_2C	3130° ± 50°				
WC	3140° ± 50°				

2. Härte.

Die Härtebestimmungen, wie sie Tab. II zeigt, sind durch Einordnen der Stoffe in die Mohssche Härteskala vorgenommen worden. Es ist ersichtlich, daß die untersuchten Boride durchweg, die Karbide meist und die Nitride in einigen Fällen härter als Korund sind. Die Härte vom Topas wird fast stets übertroffen (44), (46).

Tabelle II.

Karbide		Nitride		Boride	
TiC	+ 8 (+ 9)	TiN	8 — 9	Titanborid	+ 9
ZrC	8 — 9	ZrN	+ 8	Zirkonborid	+ 9
VC	9 — 10	VdN	9 — 10	Vanadinborid	+ 9
NbC	+ 9	NbN	+ 8		
TaC	+ 9	TaN	+ 8		
Mo_2C	7 — 9				
MoC	7 — 8				
W_2C	9 — 10				
WC	+ 9				

3. Festigkeit.

Die Reißfestigkeit ist nur an aus der Gasphase aufkarburierten, ausgeglühten Tantalkarbiddrähten bestimmt worden (16). Sie beträgt bei Zimmertemperatur etwa 2 bis 3 kg/mm², ist also außerordentlich gering. Dies ist der Grund dafür, daß Tantalkarbiddrähte als Leuchtkörper in elektrischen Glühlampen trotz ihrer sonstigen günstigen Eigenschaften keine größere Anwendung finden konnten. Die Reißfestigkeit von anderen hochschmelzenden Hartstoffdrähten dürfte nicht wesentlich anders liegen. Die Bruchfestigkeit eines hochgesinterten Stabes aus WC beträgt etwa 35 kg/mm². Sie ist jedoch auch hier wesentlich kleiner als beim reinen Metall (47).

4. Thermische Eigenschaften.

a) Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt der Stoffe ist in neuerer Zeit besonders genau bestimmt worden, nachdem schon früher einige rohe Feststellungen gemacht worden sind (5), (27). Das verwendete Verfahren ist die sogenannte Bohrlochmethode, bei der die Temperatur eines an dem Versuchskörper angebrachten Bohrloches im Moment des Schmelzens ermittelt wird (48), (49). Die Schmelzpunktbestimmungen wurden in einer indifferenten, fast vollkommen aus Argon bestehenden Atmosphäre durchgeführt. Fast sämtliche Verbindungen schmelzen unzersetzt. Eine Ausnahme machte nur das Wolframmono- und das Molybdänmonokarbid (19), (33), die beim Schmelzen beide in ein Gemisch von Monokarbid und Diwolframkarbid bzw. Dimolybdänkarbid zerfallen. Das Ergebnis der Schmelzpunktbestimmungen in Absolutwerten zeigt Tab. III (6), (7), (3).

Die Karbide schmelzen somit zum Teil höher als die höchstschmelzenden Elemente Kohlenstoff (51), Wolfram (52) und Rhenium (50). Auch der Schmelzpunkt der Nitride und Boride ist recht hoch und übersteigt 3000° abs.

b) Verdampfungsgeschwindigkeit.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist quantitativ nur beim Tantalkarbid gemessen worden (16), und zwar sowohl im Vakuum als auch in einem Argonstickstoffgemisch von Atmosphärendruck. Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Tantalkarbids ist um etwa 30 Proz. kleiner als die des Wolframs, liegt also für glühlampentechnische Zwecke günstiger.

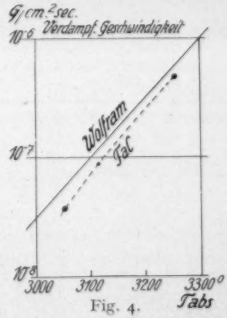


Fig. 4.

c) Thermischer Ausdehnungskoeffizient.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist nur beim Tantalkarbid und den Wolframkarbiden mittels einer röntgenographischen Methode bestimmt worden (53). Bei dieser Methode wird das Röntgenogramm der heißen und der kalten Substanz auf demselben Film entworfen und die Differenz der Gleitwinkel zwischen der heißen und kalten Substanz vermessen. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt beim regulären TaC $8{,}2 \cdot 10^{-6}$. Bei den hexagonalen Wolframkarbiden ist er in den verschiedenen Achsenrichtungen verschieden. Dabei zeigt das W_2C die größere Anisotropie. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt für das W_2C 1,2 bzw. $11{,}4 \cdot 10^{-6}$, für das WC 5,2 bzw. $7{,}3 \cdot 10^{-6}$.

5. Elektrische Eigenschaften.

a) Elektrische Leitfähigkeit.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der hochschmelzenden Karbide, Nitride und vor allem der Boride ist ihr auffallend hohes elektrisches Leitvermögen. Entsprechend ihrem metallischen Aussehen leiten die Stoffe den elektrischen Strom und besitzen einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes. Genaue Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes sind an Aufwachsdrähten durchgeführt worden, und zwar bei Temperaturen der flüssigen Luft bis zum Schmelzpunkt (7). Das Ergebnis der Messungen zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft ist in Fig. 5 dargestellt. Die spezifischen Widerstände der untersuchten Verbindungen erreichen Werte von der Größenordnung derjenigen der Metalle. Zum Teil liegen sie, was besonders für die Boride gilt, wesentlich niedriger als die der entsprechenden freien Metalle. Es folgen dann der Größe nach die Nitride und dann die Karbide.

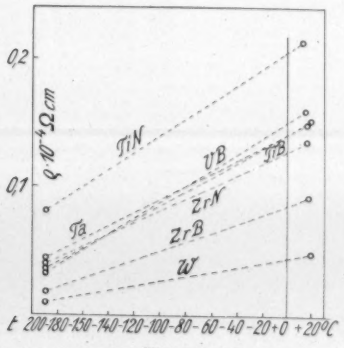


Fig. 5a.

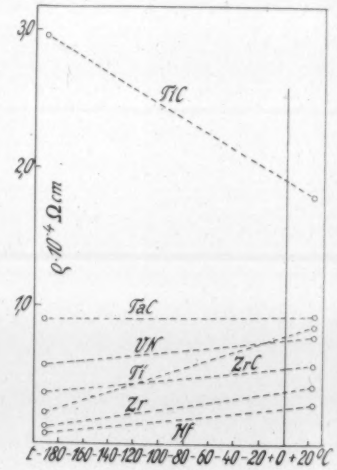


Fig. 5b.

Bei höheren Temperaturen (7), (16) rücken die Werte für die spezifischen Widerstände der einzelnen Stoffe enger zusammen, wie Fig. 6

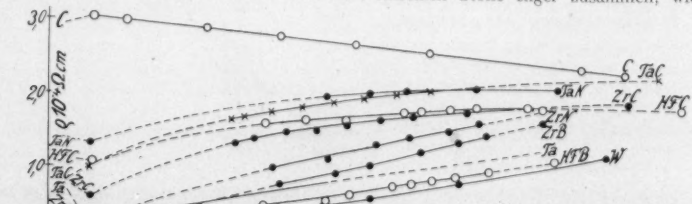


Fig. 6.

zeigt. Es scheint, als ob sich bei extrem hohen Temperaturen alle Widerstandswerte einem einzigen, bei 2,0 bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot$ cm liegenden Grenzwert nähern. Auch der Dampfdruck (54) und die Elektronenemission (55) gehorcht bekanntlich einem ähnlichen Gesetz.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Wolframdrahtes bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt zeigt Fig. 7. Die Leitfähigkeit der karburierten Wolframdrähte nimmt, wie ersichtlich, mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt linear ab (39), um bei der Zusammensetzung W_2C ein Minimum mit 7 Proz.

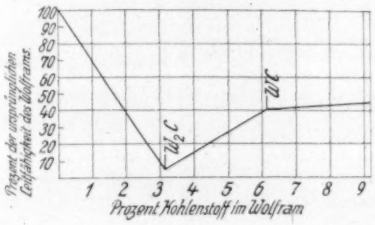


Fig. 7.

der Leitfähigkeit des reinen Wolframs zu erreichen. Mit weiterer Erhöhung des Kohlenstoffgehalts nimmt die Leitfähigkeit bis zur Zusammensetzung WC wieder zu; sie beträgt hier 40 Proz. der Leitfähigkeit des reinen Wolframs. Darüber hinaus ändert sich die Leitfähigkeit nicht wesentlich.

Aus Untersuchungen der Leitfähigkeit von W_2C (19) bei höheren Temperaturen wird im Zusammenhang mit röntgenographischen Untersuchungen geschlossen, daß das W_2C bei 2300° C eine allotrope Umwandlung erleidet. Bei dieser Temperatur zeigt sich ein Knickpunkt. Die Leitfähigkeit des βW_2C ist um etwa 4 bis 5 Proz. geringer als jene des αW_2C.

b) Supraleitfähigkeit.

Sehr auffällig ist, daß viele der hochschmelzenden Hartstoffe Supraleitfähigkeit zeigen, was wohl erstmalig für Verbindungen an diesen Stoffen festgestellt wurde, und zwar werden einige der Verbindungen bereits bei Temperaturen supraleitend, die erheblich höher liegen als diejenigen der freien Metalle (56), (57) und aller bisher untersuchten Stoffe überhaupt. In Tab. IV ist der Sprungpunkt für einige Karbide, Nitride und Boride angegeben.

Tabelle IV.

Karbide	Sprungpunkt in ° abs.	Nitride	Sprungpunkt in ° abs.	Boride	Sprungpunkt in ° abs.
TiC	unterh. 1,15°	TiN	1,2 — 1,6°	HfB	bis 1,26°
ZrC	2,1 — 4,1°	ZrN	9,45°	TiB	nicht supraleitend
TaC	7,6 — 9,5°			ZrB	2,8 — 3,2°
NbC	10,1°				
HfC	bis 1,28° nicht supraleitend				

c) Elektronenemission.

Die Elektronenemission der Nitridverbindungen des Tantals, Zirkons und Hafniums ist kleiner als die der reinen Metalle (55), ebenso die des Tantalkarbids. Letztere ist bei 2300° C 2,8mal kleiner als die des Tantalmetalls (16). Andere hochschmelzende Verbindungen sind auf ihre Elektronenemission hin nicht untersucht worden bzw. es sind keine Untersuchungen hierüber bisher veröffentlicht worden.

6. Magnetische Eigenschaften.

Über die magnetischen Eigenschaften der hochschmelzenden Karbide, Nitride und Boride liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Alle bisher untersuchten Verbindungen sind paramagnetisch. Die magnetische Sukzessibilität ist in Tab. V für einige Verbindungen angegeben (58).

Tabelle V.

Stoff	$k \cdot 10^6$	$1\,2\,k \cdot$ Mol $\cdot 10^6$
ZrN	+ 0,6	+ 30
TiN	+ 0,8	+ 24
TiC	+ 0,12	+ 4
ZrC	— 0,22	— 13
TaC	+ 0,45	+ 39
WC	+ 0,05	+ 5

7. Optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften sind eingehend nur beim Tantalkarbid gemessen worden (16), da dieser Stoff, wie bereits erwähnt, ein besonderes glühlampentechnisches Interesse besitzt. Die Versuchskörper waren aus der Gasphase aufgekohlte dichte grobkristalline Drähte.

Das Absorptionsvermögen von karburierten Tantalkarbiddrähten wurde durch Vergleich von Wolframwendellampen mit gleichgebauten

TaC-Lampen gemessen. Die Lampen waren 20 Stunden bei 3150° abs. vorgebrannt. Der Drahtdurchmesser betrug 0,322 mm. Unter der Annahme gleichen Strahlungsganges bei den Wolfram- und Tantalkarbidwendeln ergab sich für $\lambda = 0{,}65\ \mu$ zwischen 2700 und 3000° abs. $A\lambda = 0{,}55$ und für $\lambda = 0{,}55\ \mu$ $A\lambda = 0{,}62$. Infolge dieses hohen Absorptionsvermögens der karburierten Tantaldrähte ergibt sich gegenüber Wolfram eine um 33 Proz. größere Flächenhelligkeit für reine Oberflächenstrahlung bei gleicher wahrer Temperatur (16).

Fig. 8.

An geschmolzenen Tantalkarbid ergaben Messungen (16) ein bedeutend geringeres Absorptionsvermögen. Dies konnte aus der Differenz der Schmelztemperaturen geschlossen werden, die sich bei Bestimmungen nach der Bohrlochmethode und bei Bestimmungen der Schmelztemperatur von Bogenlampenanoden aus Tantalkarbid ergaben. Da die im letzten Fall gemessene Temperatur der „schwarzen Temperatur", im ersten Fall der „wahren Temperatur" entspricht, berechnet sich für eine Wellenlänge von $\lambda = 0{,}65$, beim Schmelzpunkt ein Absorptionsvermögen von $A\lambda = 0{,}35$. Dieses scheint übrigens bei Temperaturen von über 4000° abs. für alle geschmolzenen Stoffe einen annähernd gleichen Wert von 0,35 bis 0,32 zu besitzen. Somit hätten wir auch hier, wie schon beim Dampfdruck, der elektrischen Leitfähigkeit, der Elektronenemission eine Annäherung aller Metalle und metallisch leitenden Stoffe an einem bestimmten Wert.

Von den anderen Karbiden wurde lediglich das Absorptionsvermögen von aus der Gasphase aufgekohlten W_2C-Drähten gemessen (59). Auch hier ist, ebenso wie beim Tantalkarbid, das Absorptionsvermögen des Karbides höher als jenes des Metalls und im besonderen des Wolframs.

Die Farbtemperatur des Tantalkarbids wurde gleichfalls durch Vergleich von Tantalkarbidlampen mit gleich gebauten Wolframlampen gemessen (16). Der Vergleich ergab, daß bei gleicher wahrer Temperatur das Tantalkarbid in seinen Strahlungseigenschaften dem schwarzen Körper nähersteht als das Wolfram und infolgedessen vom strahlungstechnischen Standpunkt aus betrachtet, ein besserer Strahler in der Beleuchtungstechnik wäre. Die Beziehung zwischen der schwarzen, wahren und Farbtemperatur des Tantalkarbids ist in Fig. 8 veranschaulicht.

Die Gesamtstrahlung des Tantalkarbids konnte bei höheren Temperaturen nur an gasgefüllten Lampen gemessen werden, da Vakuumlampen oberhalb von 2200° abs. bereits eine merkliche Schwärzung zeigen, und da außerdem sich die Oberfläche so stark aufrauht, daß eine einwandfreie Temperaturmessung nicht mehr vorgenommen werden kann. Zus Messung wurden Bügellampen von 0,150 mm Drahtdurchmesser mit Stickstoffüllung verwendet. Die Abkühlungsverluste dieser Lampe wurden durch Vergleich mit analoggebauten Wolframlampen bestimmt. Die Werte der Gesamtstrahlung in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Fig. 9 wiedergegeben. Die Werte dürften infolge der auf Wolfram bezogenen Korrektur für die Abkühlungsverluste mit einem kleinen konstanten Fehler behaftet sein (16).

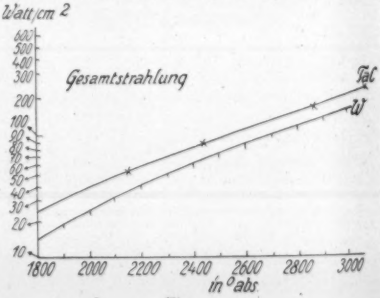


Fig. 9.

Die optischen Eigenschaften der übrigen Karbide, Nitride und Boride sind bisher noch nicht veröffentlicht worden. Es findet sich nur eine kurze Angabe, daß die Strahlungsökonomie bei diesen Stoffen bei steigender Temperatur einem gemeinsamen Endwert zuzustreben scheint (7).

C. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen in Legierung miteinander.

Systeme der hochschmelzenden Hartstoffverbindungen unter sich sind mehrfach untersucht worden, und zwar verschiedene Karbid-Karbid- und Karbid-Nitridsysteme. Das verwendete Untersuchungsverfahren stellt eine

Fig. 2.

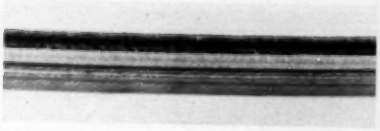


Fig. 3.

Fig. 11.

Fig. 12.

Kombination von metallographischen, röntgenographischen und metallkundlichen Methoden, wie Aufnahme von Soliduskurven, dar. Nach den gleichen Methoden sind bereits früher Systeme hochschmelzender Oxyde untersucht worden (60)

1. Binäre Karbidsysteme.

Aus den Untersuchungen von Karbid-Karbidsystemen ist zu schließen, daß einige der Systeme bei allen Temperaturen kontinuierliche Mischkristallreihen bilden, so z. B. das System Tantalkarbid-Niobkarbid. Andere Systeme zeigen nur noch bei hoher Temperatur eine lückenlose Mischkristallbildung und teilweisen Zerfall der Mischkristalle beim Abkühlen auf Zimmertemperatur, wie etwa die Systeme Diwolframkarbid-Tantalkarbid oder Diwolfram-Karbid-Niobkarbid. In anderen Systemen wiederum ist keinerlei Löslichkeit oder Mischkristallbildung vorhanden. Dies ist z. B. beim System Diwolframkarbid-Zirkonkarbid der Fall.

Besonders interessant sind nun Systeme, die, im Gegensatz zu den bisher besprochenen, Schmelzpunkte zeigen, die über die der Einzelkomponenten hinausgehen. Derartige Systeme sind Tantalkarbid-Zirkonkarbid und Tantalkarbid-Hafniumkarbid. Der Verlauf der Schmelzpunktkurve im System Tantalkarbid-Zirkonkarbid ist in Fig. 10 wiedergegeben. Eine genaue Untersuchung dieses Systems (6) hat es wahrscheinlich gemacht, daß es sich hier um eine

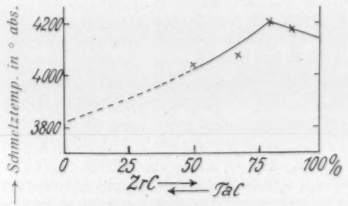


Fig. 10.

lückenlose Mischkristallreihe mit Schmelzpunktmaximum, ebenso wie beim System Tantalkarbid-Hafniumkarbid, handelt. Die Mischkristalle bleiben auch bei Zimmertemperatur bestehen. Das Vegardsche Additivitätsgesetz ist streng erfüllt (6). Die Gemische 4 $TaC + 1$ ZrC bzw. 4 $TaC + 1$ HfC haben mit 4205 bzw. 4215° abs. den höchsten Schmelzpunkt aller bisher untersuchten festen Körper (33).

2. Ternäre Karbidsysteme.

Die Untersuchung von ternären Karbidgemischen (33) hat bisher keine Schmelzpunkte ergeben, die über diejenigen der Einzelverbindungen hinausgehen. Untersucht wurden u. a. Mischungen von Tantalkarbid, Zirkonkarbid und Niobkarbid. Den höchsten Schmelzpunkt besitzt eine Legierung aus 4 TaC, 2 NbC, 1 ZrC mit 4010° abs. Im Schliffbild sind zwei Bestandteile zu erkennen.

3. Karbid–Nitridsysteme.

In der gleichen Weise wurden bisher von Karbid-Nitridsystemen die gleichnamigen der Titan- und der Tantalverbindungen untersucht (7). Während im System Tantalkarbid-Tantalnitrid anscheinend keine bei Zimmertemperatur stabilen Mischkristalle vorhanden sind, ist dies im System Titankarbid-Titannitrid der Fall. Auch hier zeigt sich, analog wie bei System TaC-ZrC, ein über die Schmelzpunkte der Einzelkomponenten hinausgehendes Maximum mit einem Schmelzpunkt von 3455° abs. bei einer Zusammensetzung von 0,5 Mol. TiN und 0,5 Mol TiC. Die Mischung 0,8 Mol $TiN + 0{,}2$ Mol TiC, die als Hochofenwürfel (61) bekannt ist und angesprochen wird, ist, wie aus den Untersuchungen hervorgeht, gleichfalls ein Mischkristall.

Die röntgenographische Untersuchung von Goldschmidt (61) ergab folgendes Resultat:

Zusammensetzung	Gitterkonstante	Dichte ber.	Härte
TiC	4,29 Å	5,01	9–10
20 Proz. TiC, 80 Proz. TiN	4,243 Å	5,32	8–8,5
TiN	4,23 Å	5,40	8–9

D. Physikalische Eigenschaften von Legierungen der hochschmelzenden Hartstoffe mit artfremden Metallen.

Die Legierungen der obengenannten Art besitzen eine überragende technische Bedeutung. Führen doch Legierungen hochschmelzender Karbide, wie Wolframkarbid, mit Metallen der Eisengruppe, wie Kobalt, in bestimmten Zusammensetzungen zu Stoffen, die nicht nur eine dem Diamanten nahekommende Härte aufweisen, sondern die auch eine genügend große Zähigkeit haben, um diese neuen Hartstoffe als Schneidwerkzeuglegierungen benutzen zu können. Das erste Hartmetall dieser Art ist das Werkzeugmetall Widia. Es wird durch Sintern der pulverförmigen, gepreßten Legierungsbestandteile hergestellt, wobei Temperaturen zur Anwendung kommen, die in der Nähe des Schmelzpunktes des Zusatzmetalls der Eisengruppe liegen. Nach dem Widia sind weitere Legierungen von hochschmelzenden Hartstoffen mit artfremden Metallen auf den Markt gebracht worden, bei denen der harte Bestandteil aus

anderen Hartstoffen, wie Wolframkarbid, besteht. Derartige Hartstoffe sind die Karbide des Tantals, Titans und Molybdäns (92), (93).

Von den Systemen hochschmelzender Hartstoffe mit artfremden Metallen sind besonders eingehend die Systeme Wolframkarbid-Metalle der Eisengruppe (62) und Tantalkarbid-Metalle der Eisengruppe (63) auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht worden.

1. Physikalische Eigenschaften der Legierungen von Wolframkarbid mit Kobalt.

Besonders eingehend sind die physikalischen Eigenschaften der Wolframkarbid-Kobaltlegierungen, im besonderen der Legierungen mit Kobaltgehalten zwischen 3 und 13 Proz., untersucht worden. Dies ist durchaus erklärlich, weil das erste technisch bedeutungsvollste Sinterhartmetall, das Widia, oder das mit diesem identischen Karboloy (64), eine *WC-Co*-Legierung mit etwa 5 Proz. Kobalt ist. Die hohen Leistungen dieser Sinterhartmetalle werden wesentlich durch die physikalischen Eigenschaften, im besonderen durch die Härte, Festigkeit und Zähigkeit bedingt.

a) Härte.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Wolframkarbid-Kobaltlegierungen ist ihre Härte, wie auch in der technischen Bezeichnung dieser Stoffgruppe und in der Namensnennung einiger Hartmetalle zum Ausdruck kommt. So soll z. B. die Bezeichnung Widia (= wie Diamant) besagen, daß dieses Hartmetall der Härte des Diamanten recht nahekommt (65).

Die Härte des Widias liegt nach der Mohsschen Skala zwischen der des Korunds (9) und der des Diamanten (10), wie die leichte Ritzbarkeit des Korunds mit dem Widia beweist. Die häufig in der Literatur angegebenen Härtezahlen nach der Mohsschen Skala von 9,6 bis 9,8 dürften jedoch nur rohe Schätzungen sein (66).

In der Skala von Toulo und Rosivel, in der der Korund den Wert 1000 und der Diamant den Wert 140000 hat, wird die Härte des Widias mit etwa 20000 bis 30000 beziffert, so daß das Widia in der Härte dem Korund näherliegt als dem Diamanten (66).

Härtemessungen am Hartmetall sind nur mit Diamantprüfgeräten möglich. Die gebräuchlichste technische Methode ist die Bestimmung der Rockwellhärte (47). Jedoch prüft man Hartmetalle meist nicht mit den üblichen, für die Bestimmung mit Diamanten vorgesehenen Belastungen von 150 kg, wie bei der Rockwellhärte *C*, sondern mit der geringeren Belastung von 62,5 kg, wie bei der Rockwellhärte *A*. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß bei Prüfungen mit hoher Belastung leicht eine Beschädigung des Prüfdiamanten eintreten kann, da das Hartmetall nicht vollkommen dicht ist (44). Allerdings hat die Bestimmung der Rockwellhärte *A* gewisse Nachteile; so ist z. B. die Empfindlichkeit der Prüfung merklich geringer als bei der Rockwellhärte *C*. Ferner setzt die Benutzung einer geringen Belastung möglichst plane und glatte Prüfflächen voraus.

Die Rockwellhärte *C* des Widias bzw. des Karboloys liegt bei etwa 75 bis 80 (44), (47), die Rockwellhärte *A* bei etwa 90. Reines Wolframkarbid, das geschmolzen ist, ohne Hilfsmetall zeigt eine noch höhere Härte, aber dabei eine wesentlich geringere Festigkeit, die es für die meisten Bearbeitungszwecke ungeeignet macht (47).

Die Härte nimmt mit Erhöhung des Hilfsmetallgehaltes ab. So beträgt die Rockwellhärte *A* einer Wolframkarbid-Kobaltlegierung mit 6 Proz. Kobalt etwa 90, mit 13 Proz. Kobalt dagegen nur 87. Die Abhängigkeit der Shorehärte von *WC-Co*-Legierungen vom Kobaltgehalt zeigt Tab. VI.

Tabelle VI.

Kobaltgehalt	3%	6%	13%
Shorehärte	190	145	130

Härtemessungen der Wolframkarbid-Kobaltlegierungen bei höheren Temperaturen zeigen, daß das Widia erst bei Temperaturen von über 800° C in der Härte nachläßt, während Schnellstahl und Stellit, letzterer naturgemäß später, einen Abfall der Härte bei wesentlich niederen Temperaturen erkennen lassen (67). Die Brinellhärte einer *WC-Co*-Legierung mit 5 Proz. Kobalt beträgt bei 1100° und 1300° C noch 36 bzw. 2,7 (68).

Ein Anlassen der Wolframkarbid-Kobaltlegierungen auf Temperaturen, die unterhalb der Herstellungstemperaturen liegen, also geringer als 1400° C sind, verändert die Härte nicht (44), während dies beskanntlich bei Schnelldrehstählen der Fall ist (69). Auch die auf dem Wege des Gießverfahrens hergestellten Stellite, d. h. Kobalt-Chrom-Wolframlegierungen mit Gehalten bis zu 40 Proz. *W*, zeigen keine Veränderung der Härte durch Anlassen oder Wärmebehandlungen (70). Eine besonders hohe Härte (44) zeigen Wolframkarbid-Kobaltlegierungen, die bei hohen Temperaturen gepreßt werden (71). Derartige Produkte dürften auch merklich dichter sein.

Die Härte der gesinterten *WC*-Legierungen mit 5 Proz. *Co* ist wie aus den vorangehenden Betrachtungen hervorgeht, merklich höher als die anderer Schneidmaterialien. Schnellstähle zeigen nämlich höchstens eine Rockwellhärte *C* von 65, Stellite maximal eine solche von 68 (47).

b) Dichte.

Die Dichte gesinterter Wolframkarbid-Kobaltlegierungen nimmt mit Erhöhung des Kobaltgehaltes, bis zu 20 Proz. Kobalt, annähernd linear zu (44). Diese nahezu lineare Abhängigkeit der Dichte vom Kobaltgehalt deutet darauf hin, daß im System *WC-Co*, wenigstens bis zu 20 Proz. Kobalt, keinerlei neue Verbindungen auftreten. Die Dichte einer *WC-Co*-Legierung mit 5 Proz. *Co*, eben des Widias, liegt entsprechend dem hohen Wolframkarbidgehalt recht hoch, und zwar etwa bei 14,5 bis 14,8, während die Dichte des *WC* etwa 15,5 beträgt (72).

Gesinterte *WC-Co*-Legierungen wie das Widia und Karboloy, sind nicht vollkommen dicht. Dies geht deutlich aus Schliffbildern hervor, die an Hartmetallflächen erzeugt sind. Es ist eine deutliche Porosität zu erkennen. Die Poren sind verhältnismäßig klein (73), (74). Im Bruch zeigt das Widia ein samtartiges feinkristallinisches Gefüge im Gegensatz zu dem im Schmelzfluß erzeugten Stellit, der mit bloßem Auge ein ziemlich grob kristallines Gefüge erkennen läßt. In Fig. 11 (s. Tafel I) ist das Bruchgefüge, in Fig. 12 (s. Tafel I) die Porosität des Widia wiedergegeben (83).

c) Mechanische Eigenschaften.

Die Legierung des Wolframkarbids mit 5 Proz. Kobalt besitzt eine sehr bemerkenswerte Festigkeit und Zähigkeit. Erst die Tatsache, daß das Widia neben einer hohen Härte auch eine recht große Festigkeit aufweist, macht dieses Hartmetall für Bearbeitungszwecke, und zwar auch für solche mit stoßweißer Beanspruchung geeignet (75), (84). Die Biegebruchfestigkeit des Widias beträgt etwa um 150 bis 180 kg/mm² (47). Mit Erhöhung des Kobaltgehaltes nimmt die Festigkeit merklich zu, während, wie wir bereits sahen, die Härte dabei abnimmt (44). Ein schnelles Abkühlen von in der Nähe von 1000° C liegenden Temperaturen soll die Festigkeit deutlich erniedrigen (44), während eine Abkühlung von der normalen Sintertemperatur aus ohne merkliche Wirkung ist.

Die Festigkeit nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab, wie Fig. 13 zeigt. Es ist aus der Figur zu erkennen, daß die Festigkeit auch bei Temperaturen von 800 bis 900° C noch recht groß ist, d. h. über 100 kg/mm² beträgt (44).

Gegenüber anderen Schneidwerkzeugen, wie Schnellstahl, ist die Festigkeit des Widias bzw. Karboloys zwar geringer (76), jedoch erreicht die Festigkeit nahezu die des Stellites.

Die Zähigkeit der technisch gebräuchlichen Wolframkarbid-Kobaltlegierungen ist gleichfalls recht hoch, wie z. B. aus den Bruchflächen tordierter Stäbe und aus anderen Erscheinungen, am schlagendsten natürlich aus dem Verhalten beim Schneidversuch hervorgeht.

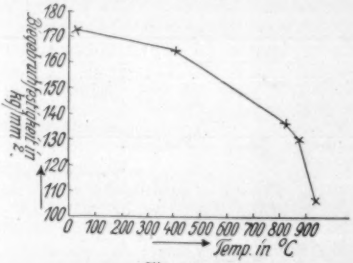


Fig. 13.

Die Druckfestigkeit einer Wolframkarbid-Kobaltlegierung mit 5 Proz. Kobalt ist ebenfalls außerordentlich hoch. Sie liegt bei etwa 415 kg/mm² (77).

Der Elastizitätsmodul einer *WC-Co*-Legierung mit 5 Proz. *Co* beträgt etwa 60000 kg/mm², wie aus der Eigenfrequenz eines schwingenden Stabes der Legierung bestimmt wurde (78). Der Torsionsmodul einer Legierung mit 13 Proz. *Co* liegt bei 13000 kg/mm², während für Schnellstahl ein Wert von 6250 kg/mm² gefunden wurde (79).

d) Magnetische Eigenschaften.

Infolge ihres Kobaltgehaltes sind die Wolframkarbid-Kobaltlegierungen ebenso wie die Wolfram-Kobaltlegierungen (94) magnetisch; das Kobalt muß also in den Legierungen zum mindesten teilweise in freier Form vorhanden sein (44). Die magnetische Induktion nimmt mit Erhöhung des Kobaltgehaltes zu, wenn auch anscheinend nicht streng proportional. Die magnetische Permeabilität des Karboloys beträgt etwa 2 (76).

e) Elektrische Eigenschaften.

Der spezifische elektrische Widerstand einer Wolframkarbid-Kobaltlegierung mit 13 Proz. Kobalt wurde zu $17{,}4 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot$ cm bestimmt (80), während der Widerstand einer Legierung mit 5 Proz. Kobalt $21{,}0 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot$ cm beträgt (44), (47). Die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes vom Kobaltgehalt zeigt Tab. VII.

Tabelle VII.

% *Co*	spezifisch elektr. Widerstand in Ω cm bei 20° C
3 %	$21{,}3 \cdot 10^{-6}$
6 %	$21{,}1 \cdot 10^{-6}$
9 %	$22{,}3 \cdot 10^{-6}$
13 %	$19{,}6 \cdot 10^{-6}$
20 %	$29{,}2 \cdot 10^{-6}$
100 %	$9{,}84 \cdot 10^{-6}$

Der hohe Wert bei 20 Proz. Kobalt ist offenbar darauf zurückzuführen, daß Legierungen mit Kobaltgehalten von über 13 Proz. durch einfache Sinterung nicht dicht zu erhalten sind.

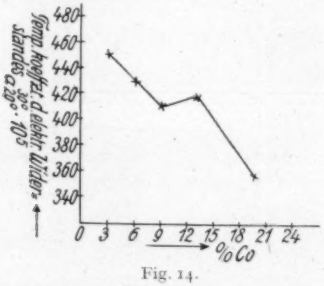


Fig. 14.

Der Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstandes von *WC-Co*-Legierungen mit verschiedenem Kobaltgehalt ist gleichfalls gemessen worden. Die Abhängigkeit ist in Fig. 14 wiedergegeben.

f) Thermische Eigenschaften.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient einer Legierung mit 5 Proz. Kobalt beträgt zwischen 20 und 1000° C etwa $5 \cdot 10^{-6}$ (47). Die Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer *WC-Co*-Legierung mit 13 Proz. Kobalt von der Temperatur zeigt Fig. 15. Der Ausdehnungskoeffizient nimmt, wie ersichtlich, mit Vergrößerung des Temperaturintervalles nach oben hin zu (81).

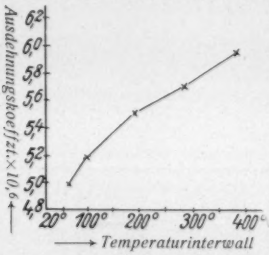


Fig. 15.

Die spezifische Wärme einer Legierung der gleichen Zusammensetzung wurde zu 0,052 cal pro Grad bestimmt (44). Dieser Wert weicht nur wenig von dem ab, der sich aus der Koppschen Regel errechnen läßt.

Die Wärmeleitfähigkeit einer *WC-Co*-Legierung mit 13 Proz. Kobalt wurde zu 0,652 Watt pro cm und Grad Celsius gemessen (80). Die Wärmeleitfähigkeit ist also um etwa 50 Proz. größer als die von Stahl. Für eine Legierung mit 5 Proz. Kobalt wurde angegeben, daß die Wärmeleitfähigkeit das 1,6fache von der des weichen Eisens beträgt (47).

Die aus der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit errechenbare Konstante des Wiedemann-Franzschen Gesetzes beträgt für eine *WC-Co*-Legierung mit 13 Proz. Kobalt $12{,}2 \cdot 10^{-4}$ Watt pro Ω pro Grad Celsius bei Zimmertemperatur. Sie ist unabhängig von der Sintertemperatur zwischen 800 und 1400° C, obgleich sich in diesem Temperaturgebiet die Leitfähigkeiten um etwa das 20fache ändern. Der hohe Wert für die Konstante des Wiedemann-Franzschen Gesetzes wird auf den großen Gehalt an Wolframkarbid zurückgeführt (44).

Messungen der physikalischen Eigenschaften von Wolframkarbidlegierungen mit anderen artfremden Metallen, wie z. B. den anderen Metallen der Eisengruppe Nickel und Eisen, sind bisher nicht bekanntgegeben worden.

2. Physikalische Eigenschaften der Legierungen von Tantalkarbid mit Metallen der Eisengruppe.

Von Legierungen, die einen anderen Hartstoff als Wolframkarbid als harte Komponente enthalten, sind in jüngster Zeit solche des Tantalkarbids mit Metallen der Eisengruppe auf ihre physikalischen Eigenschaften näher untersucht worden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Legierungen der genannten Art gleichfalls bemerkenswerte Leistungen als Schneidmaterial zeigen (82). Als Hilfsmetalle kamen sowohl Kobalt als auch Eisen und Nickel zur Anwendung. Auch sind Hilfsmetallegierungen komplizierterer Zusammensetzung zum Tantalkarbid hinzulegiert worden.

Die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen mit verschiedenen Hilfsmetallen der Eisengruppe in Mengen von 13 Proz. wurden hinsichtlich der Rockwellhärte *A* und der Biegebruchfestigkeit durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tab. VIII zusammengestellt (63).

Tabelle VIII.

Zusammensetzung	Rockwellhärte *A*	Biegebruchfestigkeit kg/mm²
TaC + 13% *Co*	83	70
TaC + 13% *Fe*	84	85
TaC + 13% *Ni*	82	120

Aus der Tabelle geht hervor, daß sich Nickelzusätze für die Festigkeit am günstigsten auswirken. Die Festigkeit der Wolframkarbid-Kobaltlegierungen ist jedoch, ebenso wie die Härte, nicht unwesentlich größer als die der Tantalkarbid-Eisenmetallegierungen.

Die physikalischen Eigenschaften von Tantalkarbidlegierungen, die einen Hilfsmetallzusatz komplizierterer Zusammensetzung haben, sind in Tab. IX (82) zusammengestellt.

Die Dichte der Legierungen wird naturgemäß wesentlich durch den hohen Gehalt an Tantalkarbid bestimmt. Die Dichte des Tantalkarbids

Tabelle IX.

Zusammensetzung	87% *TaC* und 13% einer Legierung von 25% *W* und 75% *Co*	87% *TaC* und 13% einer Legierung von 37% *Mo* und 63% *Fe*
Dichte	13,6	12,6
Rockwellhärte *A*	84	89
Biegebruchfestigkeit	135	85
Wärmeleitfähigkeit	0,68fache von Eisen	0,40fache von Eisen

beträgt 13,96 (16). Die Wärmeleitfähigkeit der Legierungen ist besonders niedrig, was nach neueren Anschauungen als günstig für das Verhalten als Schneidwerkzeuge anzusehen ist (92).

Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von Legierungen mit anderen harten Karbiden als Hauptkomponente und mit anderen Hilfsmetallen der Eisengruppe oder anderen niedrigschmelzenden Metallen und Legierungen sind bisher nicht bekannt geworden, obgleich eine Anzahl von Hartmetallen entwickelt worden ist, wie aus der umfangreichen Patentliteratur der letzten Jahre hervorgeht, die aus anderen Karbiden als Wolframkarbid und Tantalkarbid bestehen. Ein solches Hartmetall ist z. B. das von den Deutschen Edelstahlwerken AG. herausgebrachte Hartmetall Titanit oder Kutanit (85), das aus einem Gemisch von Titankarbid mit Molybdänkarbid besteht (86), (93).

E. Schlußbetrachtungen.

Selbstverständlich können die physikalischen Eigenschaften der im vorstehenden unter D beschriebenen Hartmetallegierungen nur einen Anhaltspunkt für die Leistung derselben beim Schneidversuch geben. Um ein wirklich einwandfreies Urteil über die Leistung der einzelnen Schneidmaterialien zu erhalten, wird man also auf die Erprobung im praktischen Bearbeitungsversuch mehr oder weniger angewiesen sein (87). Die Bedeutung der Legierungen, die aus harten hochschmelzenden Stoffen mit artfremden Metallen bestehen, dürfte für die Zerspannungstechnik und andere Vorgänge, bei denen eine große Beanspruchung auf Verschleiß vorliegt, außer Frage stehen (88), (89). So ist z. B. bekannt, daß das Hartmetall Widia einen 40mal so großen Abnutzungswiderstand besitzt, als der beste Schnelldrehstahl (90), (92).

Aber auch die Hartstoffe für sich allein sind von großer praktischer und technischer Bedeutung, sei es, daß man sie als Schleifmittel benutzt (91) oder daß sie als Ofenmaterial oder als Kontaktmaterial Verwendung finden. So ist es möglich, Tiegel aus Tantalkarbid durch Sinterung herzustellen und in ihnen Kohlenstoff über den Schmelzpunkt hinaus zu erhitzen (6). Dabei konnte festgestellt werden, daß Kohlenstoff vor dem Verdampfen schmilzt, wodurch das alte Problem der Kohlenstoffschmelzung endgültig geklärt wurde (95). Allerdings sind nur Schmelzerscheinungen an der Oberfläche der Kohleteilchen, und zwar solcher größerer Form, zu erhalten, da der Dampfdruck in der Nähe des Schmelzpunktes bereits nahezu eine Atmosphäre ausmacht (96), (97), (98). Die Herstellung eines Kohlenstoffregulus ist nach dieser Methode bisher nicht gelungen. Wahrscheinlich sind hierzu sehr hohe Drucke erforderlich.

Die Bedeutung der hochschmelzenden Hartstoffe für die Glühlampentechnik ist bereits im vorangehenden eingehend beschrieben worden. Sie kennzeichnet sich auch dadurch, daß die meisten und wichtigsten Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der hochschmelzenden Hartstoffe (Karbide, Nitride und Boride von hochschmelzenden Metallen der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems) in den Laboratorien der Glühlampenindustrie durchgeführt worden sind.

Wie eingangs erwähnt, bieten die hochschmelzenden Hartstoffe auch ein großes theoretisches Interesse, da sie sich vor anderen Stoffen durch besonders ausgeprägte Eigenschaften auszeichnen. Es darf daher erwartet werden, daß in der Folge diese Stoffe zum Ausgangspunkt theoretischer Betrachtungen gewählt werden.

Literaturverzeichnis.

1) Z. B. W. Fehse, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 473, 1929; vgl. auch W. Fehse, Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram, Sammlung Vieweg, H. 90, 1928.
2) M. Pirani, Elektrothermische Forschungsarbeiten, Fortschr. d. Phys. 1930.
3) E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31**, 813, 1925.
4) O. Hönigschmid, Karbide und Silizide, Halle 1914.
5) E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **144**, 169, 1925.
6) C. Agte, Diss. T. H., Berlin, 1931.
7) C. Agte, K. Moers, Zeitschr. anorg. Chem. **198**, 233, 1931.
8) H. Moissan, Comptes Rend. **116**, 1222, 1893.
9) H. Moissan, Comptes Rend. **120**, 290, 1895; **125**, 839, 1897.
10) P. W. Shinner, Proc. Roy. Soc. **42**, 89, 1887; Chem. News **55**, 156, 1887.
11) H. Moissan, Comptes Rend. **122**, 651, 1896.
12) O. Ruff u. Martin, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 441, 1912.
13) Troost, Comptes Rend. **116**, 1227, 1893.
14) Wedekind, Chem. Zeitg. **31**, 654, 1907; **30**, 938, 1906.
15) H. Moissan, Comptes Rend. **122**, 1300, 1896.
16) K. Becker u. H. Ewest, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 148, 216, 1930; Wiss. Veröff. d. Osram-Konz. **2**, 230, 1931.
17) O. Ruff u. Wunsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 292, 1914.

18) Hilpert u. Ornstein, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1669, 1913.
19) K. Becker, Zeitschr. Elektrochem. **34**, 640, 1928; Zeitschr. f. Met. **20**, 487, 1928; Wiss. Veröff. d. Osram-Konz. **2**, 218, 221, 1931.
20) F. Skaupy, Zeitschr. Elektrochem. **33**, 487, 1927.
21) A. Westgren, G. Phragmén, Zeitschr. f. anorg. Chem. **156**, 27, 1926.
22) K. Becker u. R. Hölbling, Zeitschr. f. angew. Chem. **40**, 512, 1927.
23) H. Moissan, Comptes Rend. **123**, 13, 1896.
24) Williams, Comptes Rend. **126**, 1722, 1898.
25) P. W. Sykes, Trans. Amer. Soc. Steel. Treat. **18**, 968, 1930.
26) A. Westgren u. G. Phragmén, Zeitschr. f. anorg. Chem. **156**, 27, 1926.
27) E. Friederich u. L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **143**, 293, 1925.
28) O. Ruff u. F. Eisner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 2250, 1908.
29) L. Sittig, Diss. Univ. Berlin, 1922.
30) J. Langmuir, Journ. Amer. Soc. **37**, 1139, 1915.
31) G. Hägg, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 339, 1930.
32) C. Agte, H. Becker-Rose u. G. Heyne, Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 1121, 1925.
33) C. Agte u. H. Alterthum, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 182, 1930; Wiss. Veröff. d. Osram-Konz. **2**, 327, 1931.
34) G. Heyne, Zeitschr. f. angew. Chem. **44**, 328, 1931.
35) F. Skaupy, Metallkeramik Berlin 1930.
36) H. Fischvoigt u. F. Koref, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 296, 1925.
37) F. Koref, Zeitschr. Elektrochem. **28**, 511, 1922.
38) A. E. van Arkel, Physica **3**, 76, 1923.
39) M. Andrews u. S. Dushman, Journ. Phys. Chem. **29**, 462, 1925.
40) W. Geiß u. I. A. M. van Liempt, Zeitschr. f. Met. **16**, 317, 1924.
41) A. E. van Arkel, Physica **4**, 286, 1924.
42) K. Becker u. F. Ebert, Zeitschr. f. Phys. **31**, 268, 1925.
43) M. Pirani, Zeitschr. f. angew. Chem. **44**, 359, 1932.
44) S. L. Hoyt, Trans. amer. Inst. min. met. eng. S. 9, 1930; General Electr. Co. Res. Labor. Nr. 535, 1930.
45) W. Biltz, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-naturw. Kl. S. 45, 1926.
46) E. Friederich, Fortschr. d. Chem., Phys. u. Phys. Chem. **18**, H. 12, 1926.
47) C. Agte, Metallwirtschaft **9**, 401, 1930.
48) M. Pirani u. H. Alterthum, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 5, 1923.
49) H. Alterthum, W. Fehse u. M. Pirani, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 313, 1925.
50) C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne u. K. Moers, Zeitschr. f. anorg. Chem. **196**, 129, 1931.
51) Ryschkewitsch, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 54, 1925.
52) E. Lax u. M. Pirani, Hdb. d. Phys. (Gehlhoff), Wolfram.
53) K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **51**, 481, 1928.
54) C. Zwicker, Physica **8**, 241, 1928.
55) K. Becker, Physik. Zeitschr. **32**, 489, 1932. (Vgl. die Angabe von C. Agte, S. 490.)
56) F. Meißner, Metallwirtschaft **10**, 289 u. 310, 1931.
57) F. Meißner, H. Frenz u. H. Westerhoff, Zeitschr. f. Phys. **75**, 521, 1932.
58) W. Klemm u. W. Schmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **201**, 24, 1930.
59) W. T. Barnes, Journ. Phys. Chem. **33**, 688, 1928.
60) O. Ruff, E. Stephan u. H. Woytink, Zeitschr. f. anorg. Chem. **181**, 215, 1928.
61) V. M. Goldschmidt, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen S. 390, 1927.
62) Patenttreuhandgesellschaft f. elektr. Glühlampen, DRP. 420689 (1923), 434527 (1923), Fr. Krupp AG. 481212 (1925).
63) F. C. Kelley, General Electr. Co. Res. Labor. Nr. 595, 1931.
64) Carboloy Comp., Carboloy Zeitschr. 1929 bis 1931.
65) Prospekte der Fr. Krupp AG., Widia 1928.
66) O. Michael, Drahtwelt **23**, 275, 1930.
67) F. Rapatz, Zeitschr. VDI **75**, 965, 1931.
68) L. Navias, zitiert bei Hoyt (44).
69) Örtel, Grützner, Schnellstähle, Düsseldorf 1931; Gmelins Hdb. d. anorg. Chem., Eisen und Stahllegierungen, Berlin 1932.
70) Gmelins Handbuch der anorg. Chem., Kobaltband, Berlin 1932. Vgl. K. Löbbecke, Mitt. Forsch. Inst. Vereinigte Stahlwerke AG. **1**, 77, 1928–1930.
71) O. Diener, DRP. 504484 (1928), EP. 294068 (1928).
72) K. Becker, Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 640, 1928; Zeitschr. f. Met. **20**, 487, 1928.
73) K. Schröter, Zeitschr. f. Met. **20**, 31, 1928.
74) A. Fehse u. K. Schröter, Wiss. Veröff. d. Osram-Konz. **2**, 207, 1931.
75) A. Fehse, Werkstattstechnik **25**, 237, 1930.
76) Comstock, Res. Firth Sterling Steel. Comp., September 1930.
77) Jeffries, zitiert bei Hoyt (44).
78) A. L. Kimball, zitiert bei Hoyt (44).
79) I. V. Emmons, zitiert bei Hoyt (44).
80) A. H. Robinson, zitiert bei Hoyt (44).
81) P. Hidnert, Phys. Rev. (2) **35**, 120, 1930.
82) F. C. Kelley, Journ. Amer. Soc. Steel Treat. **19**, 233, 1932.
83) Hofmann, Kruppsche Monatshefte **10**, 160, 1929; Werkzeugmaschine **33**, 177, 1929.
84) A. Fehse, Maschinenbau **10**, 161, 1931.
85) A. Fehse, Machinery London **40**, 365, 1932.
86) Prospekte Deutsche Edelstahlwerke AG. (Titanit), 1932.
87) Weißenberg, Metallwirtschaft **7**, 1031, 1928.
88) C. Agte, Werkzeugmaschine **36**, 221, 1932.
89) I. Mencke, Glückauf **15**, 337, 1932; O. Müller, H. Wohlbier, Kruppsche Monatshefte **13** 89, 1932; Schüller, Kohle und Erz **27**, 523, 1930; Paßmann, Kali H. 8, 1930.
90) O. Nieberding, Diss., Braunschweig 1929.
91) O. Ruff, DRP. 286054 (1914).
92) K. Becker, Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Anwendung. Berlin 1933.
93) K. Becker, Metallwirtschaft **12**, 64, 77, 1933.
94) C. Agte, K. Becker, Frhr. v. Göler, Metallwirtschaft **11**, 447, 1932.
95) Vgl. J. Koppel in Landolt-Börnstein, 5. Aufl., I. Ergänzungsband S. 183, 1927.
96) H. Kohn und M. Guckel, Zeitschr. f. Phys. **27**, 305, 1927.
97) H. Alterthum und F. Koref, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 658, 1925.
98) L. Wertenstein u. H. Jedrzjewski, Compt. Rend. **177**, 316, 1923.
99) P. W. Sykes, Trans. Amer. Soc. Steel Treet **18**, 969, 1930.

(Eingegangen 14. Dezember 1932.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Untersuchung des negativ geladenen H-Atoms auf Lichtemission im photographisch erfaßbaren Gebiet.

Von Robert Döpel.

1. Fragestellung. Im Wasserstoffkanalstrahl entstehen bekanntlich aus den positiven Atomen und Molekülen durch Umladung nicht nur neutrale, sondern auch negativ geladene Teilchen. Über das Spektrum des neutralen H ist man nun sehr gut orientiert. Von einer Lichtemission des negativ geladenen H-Atomes dagegen weiß man bisher überhaupt nichts Empirisches. Das kann zwei Gründe haben: Entweder die Gesamtemission (bedingt durch Emissionsträgerzahl und Anregungsverhältnisse) lag bisher unter dem Schwellenwert der photographischen Platte, oder sie liegt in einem Gebiet, in dem bisher nicht danach gesucht wurde, oder in dem die photographische Platte überhaupt nicht registriert. Die Zahl der negativ geladenen H-Atome im Kanalstrahl ist nun tatsächlich recht gering (etwa 2–4 Proz. der neutralen). Aber man kann jetzt Kanalstrahlröhren bauen, die durch große Gesamtintensität den kleinen Prozentsatz der negativ geladenen Atome einigermaßen ausgleichen. Betreffs der Spektrallage weist die verschiedentlich aus den physikalisch-chemischen Daten der Alkalihydrite berechnete Elektronenaffinität des H-Atomes freilich ins photographisch schwer faßbare Ultrarot. Jene Berechnungen sind nun aber offenbar nicht leicht zu sichern, die Einzelwerte liegen zwischen $+23$ und -22 Cal. pro Mol.[1]). Deshalb erschien es durchaus angebracht, auf direkten Weg nach der Lichtemission des negativ geladenen H-Atomes zu suchen.

Die Untersuchung wurde bereits im Jahre 1929 ausgeführt. Kurz vor ihrem Abschluß erschienen nacheinander zwei Arbeiten[2]), die wellentheoretisch für die Elektronenaffinität des H-Atomes Werte zwischen 0,70 und 0,74 Volt festlegten, ein Ergebnis, das den negativen spektroskopischen Befund bestätigte. Die Publikation der vorliegenden Arbeit wurde aber zunächst noch zurückgehalten, um vorher gelegentlich noch den Umladungsquerschnitt von H^- experimentell zu bestimmen. Diese Bestimmung erscheint mir freilich gegenwärtig nicht recht lohnend. Daher sei nun kurz über das Experimentelle der spektroskopischen Untersuchung berichtet.

1) G. Joos und G. F. Hüttig, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 201, 1926. – J. Karsanowsky, Zeitschr. f. Physik **38**, 12, 1926. – G. Joos und G. F. Hüttig, Zeitschr. f. Physik **40**, 331, 1927.

2) H. Bethe, Zeitschr. f. Physik **57**, 819, 1929. E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Physik **60**, 624, 1929. Ferner später: E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Physik **65**, 209, 1930. P. Staradubrowsky, Zeitschr. f. Physik **65**, 806, 1930.

2. Methode. W. Wien[1]) hat eine einwandfreie Methode angegeben, um den Ladungszustand eines Emissionsträgers zu bestimmen. Ein schmaler, angeregter Kanalstrahl klingt im hohen Vakuum ab, während er ein kurzes elektrisches Feld durchläuft. Der Kanalstrahl wird ohne Spektrographenspalt spektrographiert, und man erhält so, je nach dem Ladungszustand des Emissionsträgers, unbeeinflußte oder abgelenkte Spektrallinien. Diese Methode wurde auf einen kräftigen H-Kanalstrahl von 30–40 KV angewandt. Die Anordnung wurde wiederholt mit Banden des positiv geladenen Stickstoffs geprüft. Das Verhältnis zwischen der Zahl der negativen H-Atome und dem Gesamtstrahl wurde mittels Thermoelements bestimmt.

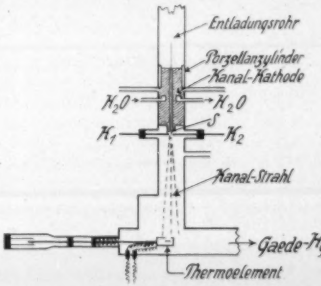


Fig. 1.

3. Apparatur und Ausführung der Versuche. Fig. 1 zeigt einen Vertikalschnitt durch Kathode und Beobachtungsraum des Kanalstrahlrohres.

Der im Entladungsraum entstehende H-Kanalstrahl passiert einen 10 cm langen Kanal (Φ 3 mm), dann einen 0,1 mm breiten Spalt und schließlich, dicht dahinter, einen 1,8 mm langen Kondensator $K_1 K_2$, der die geladenen Teilchen von den neutralen nach beiden Seiten ablenkt. Zwischen K_1 und K_2 wurde der Strahl spektral photographiert; zunächst mit Quarz- und Glasoptik. Obgleich dabei $H\beta$ der Balmerserie 1000 bis 2000 mal überbelichtet wurde, zeigten sich keinerlei Anzeichen für ein H-Spektrum. Deshalb wurde weiterhin ohne spektrale Zerlegung photographiert. Zu diesem Zweck wurde der Kanalstrahl im Vakuum selbst über einen kleinen Hohlspiegel auf einer photographischen Platte abgebildet. Der Strahlengang ist aus Fig. 2 ersichtlich (Horizontalschnitt), durch den

1) W. Wien, Ann. d. Physik **69**, 325, 1922.

Beobachtungsraum in Höhe des Kondensators $K_1 K_2$. Das Licht fällt vom Kanalstrahl (der auf die Zeichenebene zuläuft) auf einen in der Achse verstellbaren Hohlspiegel, wird dort reflektiert und fällt dann auf eine verschiebbare photographische Platte; eine kleine Blende dicht vor

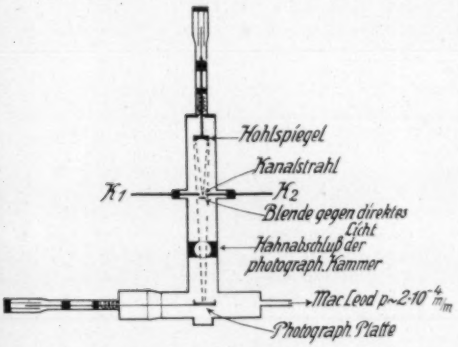


Fig. 2.

dem Strahl verhindert, daß direktes Licht auf die Platte fällt. Der ganze Innenraum ist berußt. Die photographische Kammer kann durch einen weiten Hahn abgeschlossen werden, damit man beim Plattenwechsel nicht die ganze Apparatur mit Luft zu füllen braucht. Diese Hohlspiegelmethode hat folgende Vorteile:

1. Man erhält mit einer Aufnahme jegliche Emission des H-Kanalstrahls, soweit sie überhaupt die photographische Platte beeinflußt.
2. Ein geladener Emissionsträger müßte sich selbst dann als solcher bemerkbar machen, wenn er seine Anregungsenergie in ein lichtschwaches kontinuierliches Spektrum auseinanderfaltet.

Dagegen hat diese Methode gegenüber der Linsenoptik den Nachteil einer gewissen Unschärfe des Bildes.

An photographischem Material wurde verwandt:

Hauff Ultrarapid; Hauff Flavin, mit Pinacyanol für Rot sensibilisiert; Schumann-Platten. Letztere gestatteten leider keine so langen Aufnahmen wie die anderen Platten, da sie sonst anfingen zu schleiern (der Grund dieser Erscheinung ließ sich nicht feststellen; Röntgenstrahlen und vagabundierende Elektronen scheiden aus; möglicherweise chemisch wirkender, atomarer Wasserstoff.)

4. Ergebnis. Nachdem einige Scheineffekte beseitigt waren, zeigte sich auf keiner Platte eine Andeutung einer Lichtemission des negativ geladenen H-Atoms. Die Grenze, unter der die Lichtemission mindestens liegen muß, ist dadurch gegeben, daß bei starker Überbelichtung des unabgelenkten Strahls (bis zum 10000fachen) allmählich eine Verbreiterung seines Bildes eintritt, so daß diese schließlich die Emission des abgelenkten Teils überdecken würde.

Wenn also ein negativ geladenes H-Atom irgendwo im Wellenlängenbereich von 7111 Å bis zum Lymangebiet (einschließlich) diskrete oder kontinuierliche Lichtemission aufweist, dann beträgt dieselbe weniger als einige Prozent der Emission des neutralen H-Atoms in jenem Gebiet.

Der negative Ausfall des spektroskopischen Experimentes steht somit in Einklang mit physikalisch-chemischen und wellentheoretischen Bestimmungen der Elektronenaffinität des H, auf Grund deren eine etwaige Lichtemission des negativen H-Atoms im Ultrarot zu suchen ist.

Herrn Prof. Harms, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde, danke ich herzlich für ihre Unterstützung durch kritische Ratschläge und Überlassung der erforderlichen Institutsmittel.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität, den 20. Dezember 1932.

(Eingegangen 29. Dezember 1932.)

Blau- und Grünempfindlichkeit photographischer Schichten in absolutem Maße.

Von Martin Biltz.

(Aus dem Wissenschaftlichen Zentral-Laboratorium der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. [Agfa].)

Inhalt.

1. Es werden die Messungen verschiedener Autoren über die Empfindlichkeit photographischer Schichten für blaues und für grünes Licht zusammengestellt und auf ein vergleichbares Maß umgerechnet. Als Maß der Empfindlichkeit wird die eingestrahlte Energie (Erg pro cm² Schichtoberfläche) angesehen, die zur Erreichung der Schwärzung 0,1 über dem Schleier nötig ist.

2. Für einige Filmsorten der Agfa wird die zur Hervorrufung der Schwärzung 0,1 über dem Schleier notwendige Energie (in Erg pro cm² Schichtoberfläche) von Licht der Wellenlänge 436 mμ und der Wellenlänge 546 mμ gemessen.

Einleitung.

Die Bestimmung der Empfindlichkeit photographischer Schichten in CGS-Einheiten, wie sie im folgenden durchgeführt wird, sollte das Ideal einer photographischen Sensitometrie sein. Doch

arbeitet auch eine derartige Sensitometrie mit einer großen Reihe mehr oder weniger willkürlicher Festsetzungen, welche die Art der Belichtung, der Entwicklung und der Auswertung betreffen. In der vorliegenden Abhandlung sind diese Festsetzungen so getroffen, daß

1. die in der sensitometrischen Praxis gewonnenen Ergebnisse ausgenutzt werden, und daß
2. möglichst einfache physikalische Bedingungen vorliegen.

In Anlehnung an den Vorschlag des Ausschusses für Sensitometrie der Deutschen Gesellschaft für photographische Forschung[1]) wurde als Empfindlichkeit einer photographischen Schicht der reziproke Wert derjenigen Lichtenergie bezeichnet, die bei einer Belichtungszeit von 0,05 sec nach dem Entwickeln die Schwärzung $S = 0{,}1$ über dem Schleier auf der Schicht hervorruft. Die einfallende Lichtenergie wurde in Erg pro cm² Schichtoberfläche gemessen, und zwar wurde, um einfache physikalische Verhältnisse zu schaffen, monochromatisches Licht der Wellenlängen 436 mμ und 546 mμ verwandt. Die Abstufung der Energie erfolgte durch einen Graukeil. Die Entwicklung und die Ablesung wurde ebenfalls dem Vorschlage des Ausschusses für Sensitometrie angeglichen (vgl. den Abschnitt „Versuchsanordnung" des vorliegenden Aufsatzes). Die Verwendung des monochromatischen Lichtes der Wellenlänge 436 mμ erfaßt lediglich die unmittelbare Empfindlichkeit des Halogensilbers, während die mittelbar durch die Sensibilisierung hervorgerufene Empfindlichkeit durch die Empfindlichkeitsmessung mit Licht der Wellenlänge 546 mμ bestimmt wird.

1. Literaturübersicht.

a) Empfindlichkeit für blaues Licht.

Ein Vergleich der von verschiedenen Autoren erhaltenen Werte der Empfindlichkeit für blaues Licht wurde durch Umrechnung der Werte auf ein gleichartiges Maß zurückzuführen versucht. Als Maß diente hierbei die Energie der Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ, die nötig ist, um auf der photographischen Schicht (nach dem Entwickeln) die Schwärzung 0,1 über dem Schleier hervorzurufen. Eine exakte Umrechnung ist wegen der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen nicht möglich. Zunächst sind die Zeiten, während derer die Energie eingestrahlt wurde, von den einzelnen Autoren nicht angegeben worden, so daß infolge des Schwarzschildeffektes beträchtliche Abweichungen entstehen können. Ferner geben einige Autoren die Energie an, die zur Erreichung einer eben sichtbaren Schwärzung (Schwelle, Schwärzung etwa 0,02 über dem Schleier) nötig ist. Diese Energiewerte wurden durch Multiplikation mit 2,5[1]) auf diejenige Energie umgerechnet, die zur Erreichung der Schwärzung 0,1 über dem Schleier notwendig ist. Hierbei sind natürlich wiederum Fehler unvermeidlich. Einige Autoren geben die Energiewerte an, die zur Erreichung verschiedener Schwärzungen (z. B. 0,02 [Schwelle] und 0,5 usw.) nötig sind. In solchen Fällen wurde der Wert für 0,1 durch Interpolation ermittelt. Hierbei sind die Fehler kaum beträchtlich. Ein anderer Autor strahlt statt Licht der Wellenlänge 436 mμ solches der Wellenlänge 450 mμ ein. Bei dieser Wellenlänge ist die Empfindlichkeit meist etwas geringer als bei 436 mμ. Da sich hierüber jedoch nichts Allgemeines sagen läßt, wurde dieser Unterschied nicht berücksichtigt. Alles in allem sind die durch den Schwarzschildeffekt und die Umrechnung hervorgerufenen Fehler auf mindestens ±100 Proz. zu veranschlagen. Zur Umrechnung der verschiedenen Energiemaße in Erg dienten folgende Gleichungen:

$$1\ h\nu \text{ der Wellenlänge } 436\ \text{m}\mu = 4{,}5 \cdot 10^{-12}\ \text{Erg},$$

$$1\ \text{HK} = 1\ \text{Lumensec} = 900\ \text{Erg},$$

$$1\ \text{Wattsec} = 10^{7}\ \text{Erg}.$$

Es folgt nunmehr eine Zusammenstellung der Arbeiten.

G. Leimbach, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 205, 1909:

Bestimmt wird die zur Erreichung des Schwellenwertes (eben wahrnehmbare Schwärzung) nötige Energie bei Belichtung mit $\lambda = 450$ mμ.

	Energie in $\frac{\text{Watt·sec}}{\text{cm}^2}$	Energie für $S = 0{,}1$ in $\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$ [2])
Schleußnerplatte	$10{,}5 \cdot 10^{-10}$	0,026
Lumièreplatte	$1{,}78 \cdot 10^{-10}$	0,0045
Perutz-Perortoplatte	$16{,}3 \cdot 10^{-10}$	0,041
Agfa-Chromoisolarplatte	$17{,}8 \cdot 10^{-10}$	0,045

H. Scheffers, Zeitschr. f. Phys. **20**, 122, 1923:

Bestimmt wird für Agfa-Spezialemulsion die zur Erzielung verschiedener Schwärzungen not-

1) Sonderheft der Zeitschr. f. wiss. Phot. **31**, 81, 1932.

1) Vgl. R. Luther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **31**, 91, Fig. 6, 1932.

2) Umrechnungsfaktor $2{,}5 \cdot 10^{7}$.

wendige Energie von Licht der Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ.

Schwärzung minus Schleier	Energie in $\frac{\text{Lumensec}}{\text{cm}^2}$	Energie für $S = 0{,}1$ in $\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$ [1]
0,08	$5{,}62 \cdot 10^{-6}$	0,0064
0,14	$1{,}26 \cdot 10^{-5}$	
0,23	$2{,}82 \cdot 10^{-5}$	

W. Noddack in Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, 2. Aufl., XXIII, 1, 350, 1932:

Die dort gemachte Aussage stützt sich auf Messungen Meidingers (W. Meidinger, Zeitschrift f. phys. Chem. **114**, 109, 1925). Eine „empfindliche photographische Platte" liefert bei Bestrahlung mit $\lambda = 436$ mμ eine eben sichtbare Schwärzung bei folgender Energie:

Energie in $\frac{h\nu}{\text{cm}^2}$	Energie für $S = 0{,}1$ in $\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$ [2]
$2 \cdot 10^8$	0,0023

Werner Leszynski, Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**, 264, 1927:

Bestimmt wird für eine selbst hergestellte reine Bromsilberemulsion die Energie der Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ, die zur Hervorrufung der Schwelle sowie der Schwärzungen 0,5 und 1,0 über dem Schleier notwendig ist.

Schwärzung minus Schleier	Energie in $\frac{h\nu}{\text{cm}^2}$	Energie für $S = 0{,}1$ in $\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$ [3]
Schwelle (0,02)	$8 \cdot 10^9$	0,059
0,5	$6 \cdot 10^{10}$	
1,0	$2 \cdot 10^{11}$	

Tabelle I.

Zusammenstellung.

Autor	Schichtsorte	Die zur Hervorrufung der Schwärzung 0,1 über dem Schleier nötige Energie in $\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2 \text{ Schichtoberfläche}}$ beträgt	Empfindlichkeit für Licht der Wellenlänge 436 mμ (reziproker Wert der vorangehenden Spalte)
Leimbach	Schleußnerplatte	0,026	40
	Lumièreplatte	0,0045	220
	Perutz-Perortoplatte	0,041	26
	Agfa-Chromoisolarplatte	0,045	22
Scheffers	Agfa-Spezialemulsion	0,0064	160
Noddack	„Empfindliche photographische Platte"	0,0023	440
Leszynski	Selbst hergestellte reine AgBr-Emulsion	0,059	17

b) Empfindlichkeit für grünes Licht.

Werner Leszynski, Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**, 264, 1927:

Bestimmt wird für eine selbst hergestellte reine Bromsilberemulsion und für die gleiche, jedoch mit Erythrosin sensibilisierte Emulsion die Energie eines 50 mμ breiten Spektralbandes mit dem Schwerpunkt 550 mμ, die zur Hervorrufung der Schwelle sowie der Schwärzungen 0,5 und 1,0 über dem Schleier notwendig ist.

Schwärzung minus Schleier	Unsensibilisiert: Energie in $\frac{h\nu}{\text{cm}^2}$	Unsensibilisiert: Energie für $S = 0{,}1$ in $\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$ [4]	Sensibilisiert: Energie in $\frac{h\nu}{\text{cm}^2}$	Sensibilisiert: Energie für $S = 0{,}1$ in $\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$ [5]
Schwelle (0,02)	$1 \cdot 10^{13}$	43	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	1,1
0,5	$2{,}5 \cdot 10^{13}$		$1{,}1 \cdot 10^{12}$	
1,0	$6 \cdot 10^{13}$		$3 \cdot 10^{12}$	

Hieraus ergeben sich folgende Zahlen:

	Blauempfindlichkeit in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Erg}}$ [6]	Grünempfindlichkeit in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Erg}}$	Verhältnis der Grünempfindlichkeit zur Blauempfindlichkeit
Unsensibilisierte Schicht	17	0,023	0,0014
Sensibilisierte Schicht	17	0,91	0,054

2. Eigene Versuche.

Versuchsanordnung: Die zu prüfenden Schichten (eine Reihe von Agfa-Filmen) wurden mit Licht der Wellenlänge 436 mμ und 546 mμ von bekannter Leistung $\left(\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}\right)$ hinter einer

1) Interpolation:
Für $S = 0{,}1$ nötig $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ $\frac{\text{Lumensec}}{\text{cm}^2}$, dann Multiplikation mit 900.

2) Umrechnungsfaktor $2{,}5 \cdot 4{,}5 \cdot 10^{-12}$.

3) Interpolation: Für $S = 0{,}1$ nötig $1{,}3 \cdot 10^{10}$ $\frac{h\nu}{\text{cm}^2}$, dann Multiplikation mit $4{,}5 \cdot 10^{-12}$.

4) Interpolation: für $S = 0{,}1$ nötig $1{,}2 \cdot 10^{13}$ $\frac{h\nu}{\text{cm}^2}$. Dann Multiplikation mit $3{,}6 \cdot 10^{-12}$.

5) Interpolation: für $S = 0{,}1$ nötig $3 \cdot 10^{11}$ $\frac{h\nu}{\text{cm}^2}$. Dann Multiplikation mit $3{,}6 \cdot 10^{-12}$.

6) Vgl. Tab. I.

Tabelle II.

Blau- und Grünempfindlichkeit einiger Agfa-Filme.

Filmsorte	Energie (Erg : cm²) von Licht der Wellenlänge 436 mμ, die die Schwärzung 0,1 über dem Schleier hervorruft	Empfindlichkeit für Licht der Wellenlänge 436 mμ (reziproker Wert der vorangehenden Spalte)	Empfindlichkeit für Licht der Wellenlänge 546 mμ	Verhältnis der Grünempfindlichkeit zur Blauempfindlichkeit
1. Unsensibilisierte Filme.				
Röntgen-Normalfilm	0,019	53	0,38	0,007
Röntgen-Spezialfilm[1])	0,019	53	0,32	0,006
Phototechnischer Film B	0,061	16	—	—
Ton-Negativfilm „Tf 4"	0,10	10	—	—
Laue-Film	0,13	7,7	—	—
Phototechnischer Film A	0,26	3,9	—	—
2. Orthochromatische Filme.				
Isochrom-Portraitfilm	0,016	63	38	0,6
Negativfilm „Extra-Rapid"	0,019	53	4,3	0,08
Isochrom-Rollfilm	0,021	48	21	0,4
Negativfilm „Spezial"	0,023	44	2,0	0,05
Negativfilm „Kinechrom"	0,023	44	17	0,4
Phototechnischer Film C, orthochromatisch	0,027	37	17	0,4
Rollfilm	0,030	33	3,3	0,1
Negativfilm „Aerochrom"	0,052	19	11	0,6
Leica-Feinkornfilm	0,061	16	4,3	0,3
Ton-Negativfilm „Tf 3"	0,12	8,3	1,4	0,2
3. Panchromatische Filme.				
Superpan-Portraitfilm	0,016	63	31	0,5
Superpan-Rollfilm	0,026	39	14	0,4
Portraitfilm, panchromatisch	0,034	29	8,2	0,3
Negativfilm „Pankine Typ F"	0,034	29	3,3	0,1
Pan-Rollfilm	0,039	26	7,2	0,3
Phototechnischer Film C, panchromatisch	0,057	18	8,2	0,5
Phototechnischer Film A, panchromatisch	0,10	10	2,6	0,3

1) Die Empfindlichkeit des Agfa-Röntgen-Spezialfilms erscheint nur dann gleich der des Agfa-Röntgen-Normalfilms, wenn man die zur Hervorrufung der Schwärzung 0,1 über dem Schleier notwendige Energie als Maß der Empfindlichkeit annimmt. In der Röntgenpraxis wird jedoch im allgemeinen der Agfa-Röntgen-Spezialfilm als der empfindlichere erscheinen, weil er eine steilere Gradation besitzt und daher zur Erreichung höherer Schwärzungen einer geringeren Energie je cm² bedarf als der Agfa-Röntgen-Normalfilm.

Grautreppe (Faktor $\sqrt[3]{2}$) durch einen Fallverschluß[1]) $\frac{1}{20}$ sec belichtet. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberdampflampe benutzt. Die Linie 436 mμ wurde durch ein von O. Warburg und Negelein, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 191, 1923, angegebenes Filter (Chininsulfat, Kupfersulfat, ammoniakalisches Kupfersulfat, Säurerhodamin) herausgefiltert. Zur Ausfilterung der Linie 546 mμ wurde ein Filter benutzt, das aus Ferrosulfat, Didymnitrat und Tartrazin bestand. Das Filter ließ von andersfarbigem Licht (außer vielleicht von der schwachen Linie bei 691 mμ) weniger als 1‰ der Energie der Linie 546 mμ hindurch. Die Messung der Leistung dieser Lichtquelle an der Stelle, an der sich die photographische Schicht befand, geschah mit Hilfe einer Thermosäule und eines Spiegelgalvanometers, welche mit einer Hefnerlampe in etwas vereinfachter Gerlachscher Anordnung (W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **14**, 577, 1913) geeicht waren. Die belichteten Filme wurden 7 Min. in Metolhydrochinon-Entwickler[1]) hervorgerufen (Pinselentwicklung).

1) R. Luther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **31**, 86, 1932.

Ergebnis: In der vorstehenden Tabelle II sind in der ersten Spalte die verwandten Filmsorten aufgeführt. Die Filme sind in der Reihenfolge: unsensibilisierte, orthochromatische, panchromatische Filme geordnet. Innerhalb dieser Rubriken sind sie nach ihrer Blauempfindlichkeit geordnet. In der zweiten Spalte stehen die Energien von Licht der Wellenlänge 436 mμ, die

1) Rezept bei R. Luther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **31**, 87, 1932.

(nach dem Entwickeln) die Schwärzung 0,1 über dem Schleier hervorbringen. Da nun diese Energien um so kleiner sind, je höher die Empfindlichkeit des Films ist und die Angabe der Energiezahlen als Maß der Empfindlichkeit daher wenig anschaulich ist, so sind in der dritten Spalte die reziproken Werte der zweiten Spalte aufgeführt. Sie stellen nunmehr ein anschauliches Maß der Blauempfindlichkeit dar. Ein Film mit der Blauempfindlichkeit $33\,\frac{\text{cm}^2}{\text{Erg}}$ (Agfa-Rollfilm) ist z. B. halb so empfindlich wie ein Film mit der Blauempfindlichkeit $67\,\frac{\text{cm}^2}{\text{Erg}}$ (Agfa-Röntgen-Normalfilm). Die vierte Spalte enthält die Empfindlichkeit für Licht der Wellenlänge 546 $m\mu$, also die reziproken Energien von Licht der Wellenlänge 546 $m\mu$, die die Schwärzung 0,1 über dem Schleier hervorrufen. In der fünften Spalte endlich ist das Verhältnis der Grünempfindlichkeit zur Blauempfindlichkeit, also der Quotient aus Spalte 4 und Spalte 3, angegeben. Diese „relative Grünempfindlichkeit" beträgt bei unsensibilisierten Schichten etwa 0,006 und steigt (bei hochsensibilisierten Schichten) bis auf 0,6.

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Autoren untereinander und den meinigen wird sehr unsicher, einerseits infolge der in der Einleitung betonten Gründe (Schwarzschildeffekt, Unsicherheit der Umrechnungen), andererseits deswegen, weil es sich stets um verschiedene Emulsionen handelt. Der Vergleich kann somit nur zeigen, daß größenordnungsmäßig eine Übereinstimmung besteht. Beim Vergleich verschiedener Emulsionen untereinander darf man lediglich die unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche eines einzigen Autors zu Rate ziehen.

Schließlich sei noch auf einen in diesem Zusammenhange erwähnenswerten Punkt aufmerksam gemacht. Vor einiger Zeit haben Weizel und Gössler[1]) einen Vergleich der spektralen Empfindlichkeitsverteilung einer größeren Zahl photographischer Schichten veröffentlicht, bei dem es sich darum handelte, relative Angaben über die Empfindlichkeitsverhältnisse der untersuchten Platten zu erhalten, während im vorstehenden absolute Messungen angestellt wurden. Die Bestimmungen von Weizel und Gössler können daher auch nicht ohne weiteres zum Vergleiche herangezogen werden. Immerhin bedarf ein Befund der Autoren einer Ergänzung. Es ergab sich nämlich, daß nach ihren Messungen das empfindlichste Material die panchromatische Rapid-Platte der Firma Perutz ist. Würden die Herren Autoren die in dem letzten Absatz der Tabelle genannten Agfa-Superpanschichten (die ihnen wohl noch nicht zugänglich waren) in ihren Vergleich einbezogen haben, so dürfte die Empfindlichkeit dieser Schichten hinter denen von Perutz nicht zurückgestanden haben.

1) W. Weizel und F. Gössler, Zeitschr. f. techn. Physik **12**, 586, 1931.

Zusammenfassung.

Die Prüfung der absoluten Blauempfindlichkeit und Grünempfindlichkeit einer Reihe von Agfa-Filmen ergab für die Blauempfindlichkeit Werte zwischen 77 und $4\,\frac{\text{cm}^2}{\text{Erg}}$; das Verhältnis der Grünempfindlichkeit zur Blauempfindlichkeit beträgt für unsensibilisierte Schichten etwa 0,006 und wird durch die Sensibilisierung bis etwa zum 100-fachen Werte gesteigert.

(Eingegangen 29. Dezember 1932.)

Zur Interpretation des Weißschen Gesetzes.

Von Hermann Fahlenbrach.

In dieser Zeitschrift[1]) hat vor kurzem Herr C. J. Gorter Interpretierungsmöglichkeiten für das Weißsche Temperaturgesetz des Paramagnetismus: $\chi(T-\Theta)=C$ (χ spezifische Suszeptibilität, T absolute Temperatur, Θ und C Konstanten) angegeben. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß für die Ionen der zweiten Hälfte der Eisenreihe in der Lösung das Weißsche Gesetz aus einer Temperaturabhängigkeit des magnetischen Ionenmoments resultiere und demgemäß eine Momentberechnung aus den experimentellen C-Werten des Weißschen Gesetzes nicht erlaubt sei. Danach sollte also auch unser Resultat[2]), daß in Lösungen von Co^{++}, Ni^{++} und Cr^{+++} die aus C errechneten Magnetonenzahlen sich bei größter Verdünnung den Hundschen Werten für freie Ionen nähern, nicht physikalisch sinnvoll sein.

Gegen diese Interpretierung von Gorter sollen im folgenden zwei starke Bedenken angegeben werden:

1. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments soll nach Gorter bedingt sein durch eine Temperaturveränderlichkeit der Häufigkeit oder des Charakters von Komplexen. Uns erscheint es jedoch unwahrscheinlich, daß eine Temperaturänderung der mit verschiedenen

1) C. J. Gorter, Physik. Zeitschr. **33**, 546–547, 1932.

2) H. Fahlenbrach, Ann. der Phys. **13**, 265 bis 296, 1932, im folgenden 1a; Ann. d. Phys. **14**, 521–523, 1932, im folgenden 1b; Ann. d. Phys. **14**, 524–530, 1932, im folgenden 1c.

magnetischen Momenten versehenen Komplexe genau in der Weise gesetzmäßig verläuft, daß im $1/x$-T-Diagramm eine Weißsche Gerade resultiert. Viel wahrscheinlicher wäre für einen Übergang von verschiedenen Modifikationen ein krummliniger Verlauf, wie er von mir bei Pyridin- und Aethylalkohollösungen von $CoCl_2$ gefunden wurde. Vielleicht lassen darauf auch die von G. Foëx[1]) gefundenen Knickkurven schließen. Deshalb wäre es vielleicht auch sinnvoller und würde dem experimentellen Ergebnis wohl nicht weniger gerecht[2]), die scharfen Knicke durch stetige Kurven zu ersetzen.

2. Wir halten es, bestärkt durch die neuerdings mitgeteilten Ergebnisse für das Cr^{+++}[3]) und durch die Berichtigung der Resultate an Fe^{+++}[4]), für nicht zufällig, daß die von uns beobachtete Konzentrationsabhängigkeit des Moments so gut mit den Anschauungen von Stoner[5]) und van Vleck[6]) in Einklang zu bringen ist, wenn man nur als Träger der Wechselwirkung in erster Linie die Ionen der Lösung und weniger die Lösungsmittelmoleküle heranzieht. Diese gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie spricht doch sehr dafür, daß die aus den experimentellen C-Werten bestimmten Momente den physikalischen Sinn von magnetischen Ionenmomenten haben (wenn man die Zahlenwerte natürlich noch auf Richtungsquantelung umrechnet).

Für die theoretische Deutung der an festen und gelösten Salzen der Eisenreihe beobachteten Θ-Werte hält van Vleck die Unterscheidung zweier verschiedener Effekte für erforderlich[7]):

1. die Auslöschung ("quenching") der Bahnmomente wie bei Bose-Stoner („Bahnkopplungseffekt"),
2. den Heisenbergschen Spin-Austauscheffekt.

Auch Cabrera[8]) hat schon vor längerer Zeit durch eine Fülle von experimentellem Material belegt, daß die Θ-Werte zwei grundverschiedene Ursachen haben müssen.

Der „Austauscheffekt" entspricht der Vorstellung des „molekularen Feldes", die Weiß zur Erklärung der Θ-Werte herangezogen hat. Zur Erklärung des „Bahnkopplungseffektes" nimmt van Vleck in erster Linie eine Assymmetrie innerer elektrischer Felder an. Seine Theorie läßt wohl noch nicht ganz klar erkennen, ob das Θ des Bahnkopplungseffektes ganz oder zum Teil durch eine Temperaturabhängigkeit des mittleren Moments zu erklären ist, ob also in diesem Fall der Gortersche Einwand gegen die Berechnung der Momente zuträfe. Doch scheint uns das gegen Gorters Einwand erhobene Bedenken 1. dafür zu sprechen, daß dieser Anteil an Θ jedenfalls nicht bedeutend ist.

Die Ansicht von der zweifachen Natur der Θ wird nun auch durch folgende experimentelle Tatsachen sehr nahegelegt. Wir konnten schon früher zeigen[1]), daß Θ und C in den Lösungen von $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $Cr(NO_3)_3$ durch eine quasilineare Beziehung[2]) miteinander verbunden sind. Heute wollen wir zeigen, daß diese Beziehung erstens in eine exakte Linearität zwischen Θ und C von der Form: $\Theta = -aC + b$ und zweitens in eine Abhängigkeit des Θ von der Konzentration bei konstantem C (Austauscheffekt) aufzuspalten ist.

1. Da nach unserer Ansicht die Konzentrationsänderung von C durch eine verschieden starke Festlegung der Elektronenbahnen bedingt ist und andererseits die Θ-C-Abhängigkeit offensichtlich zeigt, daß einer C-Änderung eine bestimmte Θ-Änderung entspricht, so scheint also die exakte Θ-C-Linearität einen Bahnkopplungseffekt darzustellen im Sinne von Stoner und van Vleck. Freilich macht es der Anschauung noch große Schwierigkeiten, daß die Θ-Werte mit abnehmender Wechselwirkung stark negativ werden und bei unendlicher Verdünnung, wo man doch eigentlich $\Theta = 0$ erwarten sollte, so große Beträge annehmen. Vielleicht kann man aber als Analogon folgende Tatsache bei festen Salzen heranziehen[3]). Für stark hydratisierte Salze, bei denen wegen der großen magnetischen Verdünnung der Austauscheffekt verschwindet, ergibt sich folgender experimenteller Befund. Stark hydratisierte Ni^{++}-Salze, deren Momente den Boseschen Werten (starke Kopplung) sehr naheliegen, haben viel kleinere absolute Beträge der Θ als die entsprechenden Co^{++}-Salze, bei denen die Elektronenbahnen nicht so stark gekoppelt zu sein scheinen. Daraus könnte man folgende Regel entnehmen: Je größer die Abweichung des Moments vom Bosewert ist, um so größere Beträge der Θ treten auf.

2. Der zweite Effekt, der Austauscheffekt, muß dort ungestört auftreten, wo kein Bahn-

1) G. Foëx, Journ. de Phys. (7) **2**, 353–357, 1931.
2) Man beachte die Figg. 2–7 bei Foëx.
3) Vgl. 1c.
4) Vgl. 1b.
5) E. C. Stoner, Phil. Mag. (7) **8**, 250ff., 1929.
6) J. H. van Vleck, The Theories of electric and magnetic Susceptibilities S. 284ff., Oxford 1932.
7) van Vleck a. a. O. S. 303ff.
8) B. Cabrera, Journ. d. Phys. (6) **8**, 257ff., 1927.

1) Vgl. 1c.
2) Die Θ-C-Beziehung ist wirklich nur quasilinear, und die Fig. 2 bei G. Foëx, Journ. de Phys. (7) **3**, 341, 1932, ist aus meiner Arbeit (vgl. Ann. d. Phys. **13**, 279, 1932; Fig. 10) nicht richtig übernommen worden. Es existiert kein gemeinsamer Schnittpunkt.
3) Vgl. hierzu auch J. H. van Vlecks Erklärung, Phys. Rev. **41**, 208ff., 1932.

koppelungseffekt zu erwarten ist. In der Eisenreihe ist das bekanntlich bei Fe^{+++} und Mn^{++} der Fall. Die experimentellen Werte von Jackson[1]) bieten hierzu eine gute Bestätigung. In starker Hydratation (für $MnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ und $Fe(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$) fand er für das Fe^{+++} und Mn^{++} Θ-Werte, die innerhalb der Meßgenauigkeit Null sind, während nichthydratisierte Salze von Fe^{+++} und Mn^{++} von Null verschiedene Θ-Werte haben. Analoge Schlüsse sind

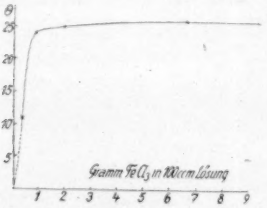


Fig. 1.

vielleicht aus meinen Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von $FeCl_3$[2]) zu ziehen (vgl. Fig. 1). Die Θ-Werte nehmen mit der Konzentration ab, bei unendlicher Verdünnung könnte auch hier ein $\Theta = 0$ vorhanden sein.

Würde man rein qualitativ bei $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $Cr(NO_3)_3$ einer streng linearen Θ-C-Beziehung, bei der ja im $1/x$-T-Diagramm alle Geraden durch einen gemeinsamen Schnittpunkt gehen müssen, eine Θ-Konzentrationsabhängigkeit ähnlich wie bei $FeCl_3$ überlagern, so könnte man unser experimentelles Resultat erhalten (vgl. 1a Fig. 7 und 10 und 1c Fig. 2, aus denen man leicht durch Parallelverschiebungen, die den Konzentrationsänderungen der Θ der Fig. 1 analog sind, einen gemeinsamen Schnittpunkt erreichen kann). Bei $CoCl_2(a)$ in H_2O Lösungsreihe 3 (vgl. 1c Fig. 5) haben wir eine solche Aufspaltung der Θ-C-Beziehung in die zwei besprochenen Effekte quantitativ durchgeführt: Überlagert man einem Geradenbüschel durch den gemeinsamen Schnittpunkt $\left(\frac{1}{\chi} = 66{,}7 \cdot 10^2 \right.$ $\left. T = 121{,}9^\circ K\right)$, also einer strengen Θ-C-Linearität, eine Θ-Konzentrationsabhängigkeit (bei Konstanz des Moments), dargestellt durch Fig. 2, so erhält man genau meine experimentellen Ergebnisse (vgl. 1a, Fig. 10 und Berichtigung 1b) wieder. Fig. 2 wurde in folgender Weise erhalten. Die Geraden der stärksten Konzentrationen (vgl. 1a, Fig. 10; die Berichtigung 1b ändert

1) L. C. Jackson, Leiden Communications Nr. 163; Phil. Trans. Roy. Soc. **1**, 224, 1923.
2) 1a und 1b.

daran nichts) gehen durch einen gemeinsamen Schnittpunkt. Durch geeignete Parallelverschiebungen der den Verdünnungen entsprechenden Geraden längs der Temperaturachse wird der Schnittpunkt der starken Konzentrationen erreicht. Trägt man diese Parallelverschiebungen in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so kann man die für die Verdünnung ∞ nötige Verschiebung extrapolieren. In Wirklichkeit aber ist der Austauscheffekt für die Verdünnung ∞

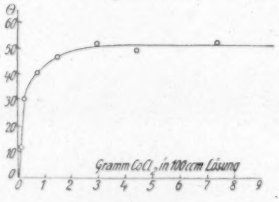


Fig. 2.

null und steigt bei den stärksten Konzentrationen zu einem Grenzwert an, d. h. die Verschiebungen müssen in entgegengesetzter Richtung vorgenommen werden, und der Austauscheffekt ist darzustellen durch Fig. 2. Eine gewisse Ungenauigkeit liegt dabei in der Extrapolation des Nullpunkts, die sich dann natürlich auch für die Koordinaten des Schnittpunkts auswirkt. Es sieht sehr vielversprechend aus, daß die durch die angegebene Zerlegung für die stärksten Konzentrationen erhaltenen Θ-Beträge des Austauscheffekts ($+50^\circ$) nicht sehr von den höchsten experimentell gefundenen Θ-Werten ($+42^\circ$) abweichen. Bei Abzug des Austauscheffektes bleibt dann ein Effekt übrig, bei dem die früher so merkwürdige Tatsache, daß Θ mit abnehmender Konzentration von positiven Werten durch 0 zu stark negativen Werten geht, fortfällt. Man hat mit abnehmender Konzentration jetzt eine gleichsinnige Θ-Änderung von etwa 0 bis zu stark negativen Werten. Wir glauben, daß sie einer Erklärung eher fähig ist als das schwer verständliche Durchnullgehen der Θ. Für Ni^{++} und Cr^{+++} muß man sich jetzt noch auf eine qualitative Aufspaltungsmöglichkeit beschränken, da zur quantitativen Auflösung zu wenig Verdünnungen untersucht worden sind.

Obgleich ohne inneren Zusammenhang mit dem Vorhergehenden, so ist es vielleicht doch von Interesse oder ist einer theoretischen Bearbeitung behilflich, folgende Beziehungen der einzelnen Gesamt-Θ-C-Effekte anzugeben. Die angenäherten Θ-C-Linearitäten der Fig. 5 (1c) für Co^{++}, Ni^{++} und Cr^{+++} sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$Co^{++}: \Theta = -0{,}432 \cdot M^2 + 258$$
$$Ni^{++}: \Theta = -0{,}966 \cdot M^2 + 240$$
$$Cr^{+++}: \Theta = -0{,}581 \cdot M^2 + 245$$
$$(M = \text{Magnetonenzahl}).$$

Es scheint also, als ob die Abschnitte auf der Θ-Achse für alle Kationen konstant bleiben. Ich möchte anführen, daß auch Foëx[1]) für die verschiedenen Zustände des metallischen Platins aus der Θ-C-Beziehung einen beinahe gleichen Achsenabschnitt ermittelt hat:

$$Pt: \Theta = -8{,}25 \cdot 10^5 \cdot C + 210.$$

Hoffentlich erreichen vorstehende Ausführungen ihren Zweck, der Theorie den Weg zu ebnen.

Den Herren Professor Grüneisen und Privatdozent Dr. Vogt habe ich für manchen wertvollen Rat zu danken.

1) G. Foëx, Journ. de Phys. (7) **2**, 290, 1931.

Marburg (Lahn), Physikalisches Institut.

(Eingegangen 2. Januar 1933.)

Zusatz zu der vorstehenden Arbeit: „Zur Interpretation des Weißschen Gesetzes".

Von E. Vogt.

Vorstehenden Ausführungen sei noch eine Bemerkung zugefügt, die durch die von van Vleck in seinem zitierten Buche gegebene Darstellung nahegelegt wird. Für die von Hrn. Fahlenbrach entwickelte Auffassung seiner Meßergebnisse besteht in folgendem eine gewisse Schwierigkeit: Mit starker Verdünnung strebt das Ionenmoment in wäßrigen Lösungen dem Hundschen Wert für freie Ionen zu, während man es doch sicherlich in diesen Lösungen mit Hydraten zu tun hat. Schon bei mäßiger Konzentrierung ändert sich das Moment im Sinne der Auslöschung des Bahnmoments (nach Stoner). Die „Festlegung" der Bahnmomente scheint also nicht durch die unmittelbar benachbarten Lösungsmittelmoleküle, sondern durch die bei diesen Verdünnungen doch noch recht weit entfernten Nachbarionen zu erfolgen, was schwer zu verstehen wäre.

Demgegenüber führt die physikalische Interpretation, die van Vleck für den „Bahnkopplungseffekt" gibt, zu einem viel befriedigenderen Bild: Das Erreichen des Hundschen Momentwertes besagt nach van Vleck gar nicht unbedingt, daß die Ionen frei sind, sondern nur, daß sie sich in einem vollkommen symmetrischen elektrischen Feld befinden; in den verdünnten Lösungen hätten demnach also die Wasserhüllen der Ionen eine solche Struktur, daß das elektrische Feld im Innern, wo sich das Metallion befindet, keine Asymmetrie besitzt. Schon bei mäßiger Konzentrierung würde dann nach Fahlenbrachs Messungen diese Symmetrie der Wasserhüllen gestört, was zu mehr oder weniger starker „Auslöschung" der Bahnmomente führt. Dieser Vorgang kann auf einer Änderung des Hydratisierungsgrades beruhen; — daß mit einer Verringerung der Zahl der angelagerten H_2O-Moleküle eine Verringerung der Symmetrie verbunden ist, scheint durchaus wahrscheinlich. — Dieser Vorstellung bereitet es auch keinerlei Schwierigkeiten, daß die Strukturänderungen der Ionenhydrate langsam verlaufen können, was Anlaß zu den merkwürdigen Alterungs- und zeitlichen Stabilisierungseffekten geben kann, die Fahlenbrach fand. Andrerseits kann die Symmetrie der Wasserhüllen wohl auch durch Polarisationseinflüsse der entgegengesetzt geladenen Ionen der Umgebung gestört werden; — auf diesem Umwege wäre dann die von Fahlenbrach betonte „Wechselwirkung" zwischen den Ionen zu erklären.

Freilich bleibt es auch für diese Auffassung noch ein recht dunkler Punkt, daß mit der Strukturänderung der Lösungsmittelhüllen von geringer zu hoher Symmetrie (mit wachsender Verdünnung) zugleich auch ein Wachsen des negativen Θ erfolgen soll.

Nachtrag bei der Korrektur. Neuerdings hat van Vleck[1]) in Gemeinschaft mit O. M. Jordahl, W. G. Penney und R. Schlapp[2]) seine Theorie der Suszeptibilität von Salzkristallen stark hydratisierter paramagnetischer Ionen auf Grund des auf die Ionen wirkenden elektrischen Kristallfeldes sehr weitgehend ausgebaut. Es gelang dabei u. a., die zwischen Co^{++} einerseits, Ni^{++} und Cr^{+++} andererseits bestehenden Unterschiede bezüglich sowohl der Suszeptibilitäts-Anisotropie, wie der Abweichungen vom Curiegesetz überzeugend abzuleiten auf Grund der verschiedenartigen Elektronenterme dieser Ionen[3]). Insbesondere ergibt die Theorie (bei Ni^{++}) unerwarteterweise schon bei Annahme eines Kristallfeldes von kubischer Symmetrie sehr genau die empirischen Abweichungen des Kristallpulvers vom Curiegesetz bei tiefen Temperaturen.

Es ist zu hoffen, daß diese Theorie auch auf die Lösungen ausgedehnt wird, in denen die Ionen ja von denselben Molekülen umgeben sind, wie im festen Hydrat, nur daß die Symmetrie der Lösungsmittelhüllen hier unbestimmter und sicherlich örtlichen und zeitlichen Schwankungen unterworfen ist.

1) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **41**, 208, 1932.
2) W. G. Penney u. R. Schlapp, Phys. Rev. **41**, 194 u. **42**, 666, 1932.
3) Vgl. den von Fahlenbrach in der vorstehenden Arbeit S. 205 r., Absatz 3 erwähnten Punkt.

(Eingegangen 2. Januar 1933.)

Bemerkung zur Frage des Wärmeübergangs strömender Flüssigkeiten in Rohren.

Von Ernst Hofmann.

Wenn man sich die verschiedenen, in der Literatur angegebenen Gleichungen für den Wärmeübergang turbulent strömender Flüssigkeiten in Rohren vor Augen führt, so empfindet man das Bedürfnis, sich über deren Bedeutung klarzuwerden, geleitet von dem Gedanken, daß es für den von der Natur gegebenen Vorgang der Wärmeübertragung, der für alle Flüssigkeiten der gleiche ist, als Gestalt der Funktion

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = f(Re, Pé) = F(Re, Pr)$$

nur ein einziges Gesetz geben kann. (Pr = Prandtlsche Kennzahl, Re = Reynoldssche Zahl, $Pé$ = Pécletsche Zahl, hier auf den Rohrdurchmesser bezogen).

Um eine Prüfung an Hand bestehender Versuche zu ermöglichen, sind in nebenstehender Figur Versuche mit Gasen und Wasser dadurch zur Darstellung gebracht, daß bekannte Gleichungen aufgetragen wurden, die mit den jeweiligen Versuchen übereinstimmen. So sind dargestellt:

Die Versuche mit Gasen durch die hier geringfügig abgeänderte Nusseltsche Gleichung

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = 0{,}0395 \cdot Pé^{0{,}75} = 0{,}0395 \cdot Re^{0{,}75} \cdot Pr^{0{,}75} \qquad (1)$$

(Nusselt, Gase),

die Versuche mit Wasser von Stender durch

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = \frac{0{,}0395 \cdot Re^{0{,}75} \cdot Pr}{1 + 0{,}35\,(Pr - 1)}\ ^{1}) \qquad (2)$$

(Prandtl, ten Bosch),

die Versuche mit Wasser von Burbach durch eine von Nusselt entwickelte Gleichung[2]), gültig für eine Anlauflänge von 500 Rohrdurchmessern

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = 0{,}0607 \cdot Re^{0{,}764} \cdot Pr^{0{,}355} \qquad (3)$$

(Nusselt, Burbach),

die Versuche von Eagle und Ferguson durch eine entsprechende Gleichung von Nusselt[2])

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = 0{,}021 \cdot Re^{0{,}819} \cdot Pr^{0{,}365} \qquad (4)$$

(Nusselt, Eagle).

1) Physik. Zeitschr **32**, 41, 1931.

2) Forschg. Geb. d. Ing.-Wes. 1931 S. 309 VDI-Verlag. Auf S. 313 muß es statt $c_0 = 47{,}3$ heißen: $\frac{1}{c_0} = 47{,}3$ also $c_0 = 0{,}021$.

Die Reynoldssche Zahl wurde willkürlich $Re = 10000$ gesetzt und die Werte $\frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$ sind dann in Abhängigkeit von $\varepsilon = \frac{1}{Pr}$ aufgetragen, weil auf diese Weise die Darstellung viel anschaulicher wird, als wenn man direkt die Werte Pr als Abszissen benutzt.

Die Versuche von Kraussold mit Öl[1]) sind, da nur Versuche mit dem gleichbleibenden Wert $\varepsilon = 0{,}0121$ gemacht wurden, durch den Punkt K vertreten.

Für die natürliche Rohrströmung, in der sowohl Konvektion als auch Leitung an den Vorgängen beteiligt sind, berechnet Prandtl in einer Arbeit von grundlegender Bedeutung[2]) die Wärmeübergangszahl zu

$$\alpha = \frac{\tau_0 \cdot c_p \cdot g}{\overline{w}}, \qquad (5)$$

jedoch nur unter der Bedingung, daß es sich speziell um einen Stoff handelt, für den die Prandtlsche Kennzahl

$$Pr = \frac{c_p \cdot \eta \cdot g}{\lambda} = \frac{Pé}{Re} = 1$$

ist. ($\overline{w}$ = mittlere Geschwindigkeit im Rohr, c_p = spez. Wärme, λ = Wärmeleitfähigkeit, τ_0 = Schubspannung an der Wand.) Auf S. 1076 der genannten Arbeit erhält er für den turbulenten Kern der natürlichen Strömung:

$$\alpha = \frac{\tau_0 \cdot c_p \cdot g}{\overline{w} - w'},$$

das ist, mit anderen Worten, die Wärmeübergangszahl eines rein turbulent strömenden Flüssigkeitszylinders an dessen Mantelfläche, wenn sich diese mit der Geschwindigkeit w' dicht an der Rohrwand vorbeibewegt. Die Differenz $\overline{w} - w'$ ist also nichts weiter als die mittlere Geschwindigkeit in diesem Flüssigkeitszylinder in bezug auf seine ruhend gedachte Mantelfläche. Denkt man sich daher ein Rohr ganz von einer solchen Strömung erfüllt, in welcher Impuls- und Wärmetransport an die Rohrwand nur durch Konvektion erfolgt, so gilt hierfür ebenfalls die einfache Beziehung (5), nur — und das ist es, worauf es uns ankommt — ist für diese Strömung die Ähnlichkeit der für diesen Fall vereinfachten Differentialgleichungen und daher die Gültigkeit dieser Gleichung nicht, wie vorhin, an die Bedingung $Pr = 1$ geknüpft, sondern sie gilt in diesem Falle für beliebige Flüssigkeiten.

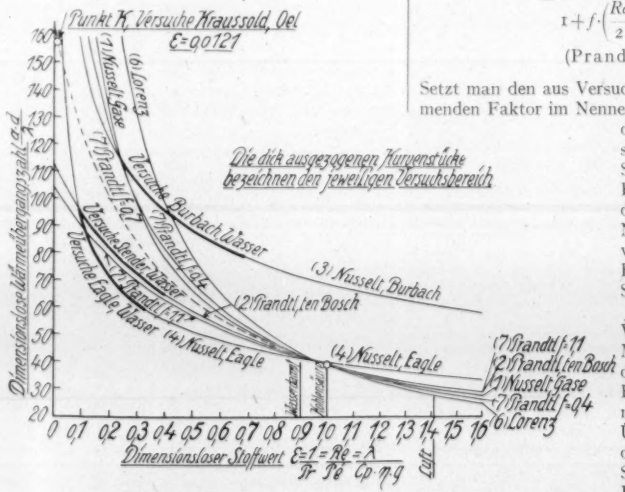
1) Dr. Ing. Hermann Kraussold: „Die Wärmeübertragung bei zähen Flüssigkeiten in Rohren" Forschungsheft 351, 1931, VDI-Verlag.

2) Physik. Zeitschr. **11**, 1072, 1910.

Ganz übereinstimmend gelangt daher Lorenz[1]), unter Zugrundelegung einer solchen gedachten Strömung, aus dem Widerstandsgesetz von Blasius heraus, ebenfalls zur Gleichung (5), wobei nichts im Wege steht, diese gedachte Strömung mit dem Widerstandsgesetz von Blasius in Verbindung zu bringen, denn dieses Gesetz ist nicht an eine Vorstellung darüber gebunden, ob die Schubspannung an der Wand τ_0 durch Impulsleitung oder —-konvektion oder beides erzeugt wird. Wir können daher in (5) τ_0 durch das Widerstandsgesetz von Blasius für glatte Rohre ersetzen und erhalten die ebenfalls in der Figur dargestellte Gleichung:

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = 0{,}0395 \cdot Re^{0{,}75} \cdot Pr \qquad (6)$$

(Lorenz).



Die zu dieser Gleichung führende Überlegung von Lorenz kann ganz allgemein für jede Flüssigkeit gelten, aber, obwohl die Figur die gute Übereinstimmung im Bereich für Gase bestätigt, ergibt Gleichung (6) für $\varepsilon = 0{,}0121$ den rund 20fachen Wert, als es den Versuchen mit Öl (Punkt K) entspricht. Das beweist, daß die der Gleichung (6) zugrunde liegende Vorstellung nicht dem von der Natur gegebenen Vorgang der Wärmeübertragung entspricht, was man ohnehin aus bekannten Forschungsergebnissen von Prandtl schon weiß. Gleichung (6) hat daher, streng genommen, keine Berechtigung, auch nicht für Gase. Daß aber doch, ohne Berücksichtigung der Grenzschicht, Versuche mit Gasen durch das so gewonnene einfache Gesetz darstellbar sind, muß einen tieferen Grund haben, der wohl etwa darin liegt, daß die Grenzschicht, mit ihrem vorwiegend laminaren Strömungscharakter, bei Gasen viel weniger ausgeprägt erscheint als bei tropfbaren Flüssigkeiten[1]).

Dagegen geht Prandtl bereits in seiner genannten Arbeit (1910) von den natürlichen Vorgängen in der Rohrströmung aus und berechnet mit späterer Ergänzung[2]) die Wärmeübergangszahl zu:

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = \frac{0{,}0395 \cdot Re^{0{,}75} \cdot Pr}{1 + \frac{w'}{\bar{w}} \cdot (Pr - 1)} = \frac{0{,}0395 \cdot Re^{0{,}75} \cdot Pr}{1 + f \cdot \left(\frac{Re}{2}\right)^{-1/8} \cdot (Pr - 1)} \qquad (7)$$

(Prandtl).

Setzt man den aus Versuchen näher zu bestimmenden Faktor im Nenner $f = 1{,}1$, so bestätigt die Gleichung die Versuche mit Wasser von Stanton. Mit diesem Faktor ist sie auch in der Figur dargestellt. Nach einer Mitteilung von Kraussold in Forschungsheft 351, S. 16/17, muß man $f = 1$ setzen, um die Versuche mit Öl von Morrison und Witeman darzustellen. Aus der Figur ersieht man ferner die befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchen von Stender, Eagle und Ferguson mit Wasser und von Nusselt mit Gasen, so daß die Prandtlsche Gleichung ($f = 1{,}1$) in gleichmäßiger Übereinstimmung mit Versuchen steht, die mit Stoffen gewonnen sind, für die die Prandtlsche Kennzahl bzw. ε stark variiert (Luft, Wasser, Öl).

1) Physik. Zeitschr. **28**, 446, 1927.

1) Ten Bosch berechnet in seinem Buche „Die Wärmeübertragung" 2. Aufl. (Springer 1927) auf S. 99 ebenfalls die Beziehung (5). Die Gleichung konnte nur deshalb erhalten werden, weil im Gang der Rechnung stillschweigend $\varepsilon = 1$ gesetzt wurde; sie ergibt sich aber nicht, wie angegeben, aus der Tatsache, daß ε für Gase eine konstante Zahl ist. In der anschließend auf S. 100 abgeleiteten Gestalt der Funktion $F(Re, Pr)$, uns. Gl. (6), darf dann für Pr bzw. ε auch nur der Wert 1 gesetzt werden.

2) Physik. Zeitschr. **29**, 487, 1928.

Den der Größenordnung nach zusammenfallenden Versuchen mit Wasser von Stender, Stanton, Eagle, stehen die höher liegenden Versuchswerte von Burbach gegenüber. Um eine Verbindung zwischen den Versuchen mit Gasen und seinen Versuchen mit Wasser herzustellen, setzt Burbach in der Prandtlschen Gleichung versuchsweise $f = 0{,}4$. Wie die entsprechende Kurve „(7) Prandtl, $f = 0{,}4$" zeigt, steht sie in der Nähe des Wertes $\varepsilon = 0{,}25$ in Übereinstimmung mit den Burbachschen Versuchen; nach größeren ε-Werten zu wird aber die Abweichung immer stärker, nach der anderen Seite kann man eine erhebliche Abweichung von den Versuchen mit Öl feststellen. Das gleiche gilt für die von Schiller und Burbach aufgestellte allgemeine Gleichung, die die selbe ist, wie unsere Gleichung „(1) Nusselt, Gase". Für $\varepsilon = 0{,}0121$ ergibt diese den rund 7fachen Wert, als es dem Punkt K für Öl entspricht. Man muß zugeben, daß, so wie die Burbachschen Versuche jetzt vorliegen, kaum eine Möglichkeit besteht, zu einer befriedigenden Lösung zu kommen. Indessen sind ja, nach eigener Mitteilung [1]), diese Versuche noch nicht beendet und es wäre sehr zu wünschen, wenn diese wertvollen Arbeiten zu einem erfolgreichen Abschluß gebracht würden.

Nusselt hat als allgemeines Gesetz für beliebige Flüssigkeiten die Gleichung

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = c_0 \cdot \left(\frac{d}{L}\right)^r \cdot Re^n \cdot Pr^m \qquad (8)$$

aufgestellt. Er bestimmt Exponenten und Zahlenfaktor aus den Versuchswerten und gelangt so zu den Gleichungen (3) u. (4). Immerhin darf man einer auf diese Weise herbeigeführten Übereinstimmung zwischen Versuch und Formel keine allzu große Bedeutung beimessen, wenn man prüfen will, ob eine aufgestellte Gleichung das Naturgesetz wiedergibt. Im Gegensatz zur Prandtlschen Gleichung wird für $Pr = \infty$ in Gleichung (8) die Wärmeübergangszahl zu Unendlich, also der gesamte Wärmeübergangswiderstand zu Null. Theoretisch müßte aber für immer zäher werdende Flüssigkeit, bei gleichbleibender Reynoldsscher Zahl, als geringster Übergangswiderstand immer noch der Leitwiderstand der Grenzschicht übrigbleiben. Die Versuche mit Öl deuten auch nicht darauf hin, daß für sehr zähe Flüssigkeiten die $\frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$ Werte asymptotisch zu Unendlich werden, sondern sie führen eher zu der Überzeugung, daß ein allgemeines Gesetz die Ordinatenachse in einem endlichen Werte schneiden muß, wie es für eine Gleichung nach dem Prandtlschen Gesetz der Fall ist.

Gerade Wärmeübergangsversuche mit sehr zähen Flüssigkeiten sind für das vorliegende Problem von entscheidender Bedeutung, dagegen stellen Versuche mit Gasen kein scharfes Kriterium dafür dar, über die physikalische Begründung einer aufgestellten Gleichung zu entscheiden, weil in diesem Stoffbereich in ihrem Aufbau verschiedene Gleichungen wenig voneinander abweichen, wie die Figur erkennen läßt.

Nusselt führt nun bei der Beschreibung der Versuche von Eagle und Ferguson [1]) folgendes aus:

„Mit diesen Zahlen (Versuchswerten) prüften sie dann die Prandtlsche Formel des Wärmeübergangs, fanden sie aber nicht bestätigt. Dies ist auch weiter nicht überraschend, weil bei ihrer Ableitung für den Kern des Flüssigkeitsstromes die Impulstheorie des Wärmeübergangs zugrunde gelegt ist. Diese setzt aber voraus, daß die Prandtlsche Kennzahl gleich 1 ist, während sie bei den Versuchen zwischen 3 und 11 schwankte."

Hierzu sei gestattet, einige Worte zu sagen:

Im Rahmen der großen Unterschiede untereinander, die Versuche mit Wasser verschiedener Forscher bis jetzt noch aufweisen, ist die Übereinstimmung der Versuche von Eagle und Ferguson mit der Prandtlschen Gleichung ($f = 1{,}1$) nicht allzu schlecht, wovon ein Blick auf das Kurvenbild überzeugt. Weiterhin ist, wie oben gezeigt wurde, die Anwendung der Impulstheorie auf den turbulenten Kern nicht an die Bedingung $Pr = 1$ geknüpft, so daß für die Prandtlsche Gleichung der Einwand ungenügender Begründung, um als allgemeine Gleichung zu gelten, nicht gemacht werden kann.

Bei rein sachlicher Beurteilung deuten alle gemachten Feststellungen darauf hin, daß der von Prandtl eingeschlagene Weg letzten Endes doch der richtige sein muß, weil damit die erfahrungsmäßigen Tatsachen, soweit wir sie zu erfassen vermögen, berücksichtigt sind. Der empirische Faktor f der Prandtlschen Gleichung ist, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht, deshalb notwendig, weil wir eben die Vorgänge, wie sie sich in der turbulenten Strömung abspielen, nur ungenügend kennen [2]). Also nur auf Grund tieferer Kenntnis in diesem Sinne kann

1) Physik. Zeitschr. **32**, 43, 1931.

1) Siehe Fußnote 2, S. 208 l.

2) In neuerer Zeit sind jedoch in dieser Richtung bedeutende Fortschritte gemacht worden, die in der jetzigen Fassung der Prandtlschen Gleichung noch nicht verwertet sind.

man die Prandtlsche Gleichung in ihrer Begründung auf die natürlichen Vorgänge noch übertreffen. In dieser Richtung fortschreitend, wird dann die in der Gestalt der Funktion $F(Re, Pr)$ aus Versuchen noch anzubringende Korrektur immer geringfügiger werden.

Zeichnet man das Diagramm für größere Reynoldssche Zahlen, so ergibt sich ein ganz ähnliches Bild.

Wir sind uns auch bewußt, daß die hier angeführten Versuche nicht ohne weiteres zum Vergleich herangezogen werden können, weil die Versuchsbedingungen (Richtung des Wärmeflusses, Anlauflänge usw.) verschieden waren. Jedoch sind diese Einflüsse nicht von der Bedeutung, daß die hier gemachten prinzipiellen Feststellungen geändert werden könnten.

(Eingegangen 29. Dezember 1932.)

Wärmeübergang bei freier Konvektion II.

Lösung der Grenzschichtgleichungen für den horizontalen Zylinder (stationärer Fall).

Vorläufiger Bericht.

Von R. Hermann.

Schlierenaufnahmen beim Wärmeübergang durch freie Konvektion am horizontalen Zylinder in Luft zeigen[1]), daß bei Grashofschen Kennzahlen Gr[2]) von etwa 10^4 an aufwärts die Erwärmung der Luft sich nur auf eine verhältnismäßig dünne Schicht rings um den Zylinder erstreckt. Die früher angegebenen Differentialgleichungen der freien Konvektion[3]) können nun unter der Annahme einer dünnen, laminaren Reibungsschicht mit der Hauptströmungsrichtung parallel zur Wand (Prandtlsche Grenzschichttheorie) für den Fall konstanter Stoffwerte[4]) integriert werden.

Aus dem Werte Null des Bewegungsdruckes[5]) am Rande der Grenzschicht folgt, daß sein Gefälle parallel zur Wand vernachlässigt werden kann, und es bleiben[1]):

$$\left.\begin{aligned} u\frac{\partial u}{\partial s}+v\frac{\partial u}{\partial n}&=\nu\frac{\partial^2 u}{\partial n^2}+g\beta\vartheta\sin\left(\frac{s}{r}\right)\\ \frac{\partial u}{\partial s}+\frac{\partial v}{\partial n}&=0\\ u\frac{\partial\vartheta}{\partial s}+v\frac{\partial\vartheta}{\partial n}&=a\frac{\partial^2\vartheta}{\partial n^2}\end{aligned}\right| \quad (1)$$

mit den Randbedingungen: $u=0$, $v=0$, $\vartheta=\Theta$ auf der Zylinderoberfläche und $u=0$, $v=0$, $\vartheta=0$ am Rande der Grenzschicht.

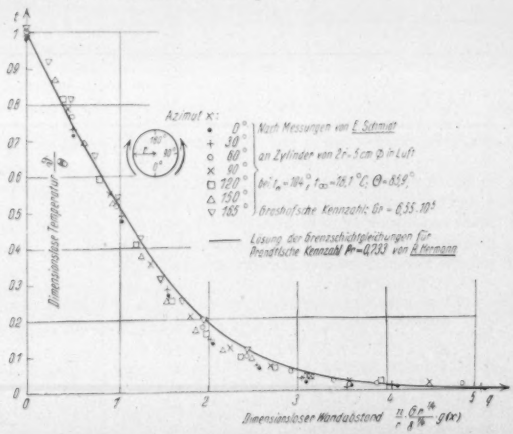
Mit Einführung der Stromfunktion ψ und der dimensionslosen Kombination $Gr'=\frac{r^3 g\beta\Theta}{\nu^2}$[2]) folgt nach der Transformation

$$\left.\begin{aligned} x&=\frac{s}{r}, & y&=\frac{n}{r}Gr'^{1/4};\\ \Psi&=\frac{\psi}{\nu}Gr'^{-1/4}, & \tau&=\frac{\vartheta}{\Theta}\end{aligned}\right| \quad (2)$$

ganz allgemein für alle Probleme mit „Grenzschichtcharakter", daß die Grenzschichtdicken mit $Gr^{-1/4}$ abnehmen, die Geschwindigkeiten mit

1) s = Bogenlänge auf dem Zylinderumfang vom unteren Staupunkt aus gerechnet, n = Normalabstand von der Wand, u = Geschwindigkeitskomponente parallel, v = normal zur Wand, ϑ = Differenz der Temperatur gegen die im Unendlichen; ν = kinematische Zähigkeit, a = Temperaturleitfähigkeit, β = Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit; g = Erdbeschleunigung, r = Zylinderradius.

2) Gr' zum Unterschied von Gr, das auf den Durchmesser bezogen wird.



Dimensionslose Temperaturverteilungen am Zylinder.

1) E. Schmidt, Forsch. **3**, 181, 1932.

2) Über die Bezeichnung der Kenngrößen vgl. Forsch. **2**, 380, 1931.

3) R. Hermann, Physik. Zeitschrift **33**, 427, 1932, Gleichungen (3). In (3c) steht auf der rechten Seite versehentlich ein Minuszeichen.

4) R. Hermann, a. a. O. S. 429.

5) R. Hermann, a. a. O. S. 427.

$Gr^{1/4}$ anwachsen und die dimensionslose Wärmeübergangszahl[1]) Nu mit $Gr^{1/4}$ zunimmt, in Übereinstimmung mit den für vertikale Platte[2]), horizontalen Zylinder[3]), zylindrische Schichten[4]) und horizontale, obere Plattenseite[5]) gemachten Beobachtungen.

Eine Zurückführung der partiellen auf gewöhnliche Differentialgleichungen durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} q = y \cdot g(x); \quad \Psi(x, y) = p(q) \cdot f(x); \\ \tau(x, y) = t(q) \end{aligned}\right| \quad (3)$$

ist dann möglich, wenn sich die zwei Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ aus dem System

$$\left.\begin{aligned} f' = ag; \quad f^2 g g' = b \sin x; \\ f f' g^2 = c \sin x; \quad f g^3 = d \sin x \end{aligned}\right| \quad (4)$$

trotz der Überbestimmung eindeutig bestimmen lassen. Dies läßt sich zwar nicht exakt, aber durch geeignete Wahl der freien Konstanten (a, b, c, d) mit Ausnahme der Gebiete am oberen und unteren Staupunkt, wo die Grenzschichtvoraussetzungen sowieso nicht erfüllt sind, doch angenähert erreichen. Für $p(q)$ und $t(q)$ bleiben dann 2 Differentialgleichungen, die durch geeignete Normierung von f und g auf ein von E. Pohlhausen[6]) für $Pr = 0{,}733$ (zweiatomige Gase) numerisch integriertes System bei der vertikalen Platte zurückgeführt werden, wodurch $p(q)$ und $t(q)$ identisch mit Pohlhausens Funktionen $\zeta(\xi)$ und $\vartheta(\xi)$ werden. Für $f(x)$ und $g(x)$ ergeben sich aus Potenzreihenentwicklung folgende Werte:

x	0°	30°	60°	90°	120°	150°	165°	180°
$f(x)$	0	1,18	2,34	3,43	4,41	5,24	5,55	5,84
$g(x)$	0,760	0,752	0,718	0,664	0,581	0,458	0,360	0

Der Vergleich mit der Erfahrung wurde an der einzigen bisher veröffentlichten Messung von E. Schmidt und Jodlbauer[7]) bei $Gr = 6{,}55 \cdot 10^5$ durchgeführt. Die bei verschiedenen Azimuten x aufgenommenen Temperaturprofile $\vartheta(x, u)$ (vgl. Abb., S. 211) wurden mit Hilfe von (2) und (3) auf $t(q)$ umgerechnet, in welcher Darstellung sie untereinander und mit der aus unserer Theorie (ohne jeglichen empirischen Wert) gewonnenen Kurve $t(q)$ zusammenfallen müssen, was recht gut der Fall ist. Aus der Übereinstimmung des Temperaturfeldes in Wandnähe folgt auch, daß die übergehende Wärmemenge, die zu dem vorliegendem Fall nicht angegeben ist, sich (innerhalb ± 4 Proz.) richtig aus der Theorie ergeben muß. Gleichzeitig ist erstmalig gezeigt, daß die Prandtlsche Grenzschichttheorie an einem abgerundeten Körper auch bis weit zu seiner Rück- (bzw. Ober-) Seite (ca. 165°) mit Erfolg angewendet werden kann.

Herrn Professor L. Schiller danke ich für das rege Interesse, daß er der Arbeit entgegenbrachte.

Leipzig, Physik. Inst. d. Univ., Abteil. f. angew. Mech. u. Thermodyn.

(Eingegangen 25 Januar 1933.)

1) Vgl. Anm. 2 auf Seite 211 l.
2) E. Schmidt u. W. Beckmann, Techn. Mech. u. Thermodyn. **1**, 341, 1930.
3) M. Jakob, VDI-Z. **76**, 895, 1932. Vortrag R. Hermann, Abb. 1.
4) W. Beckmann, Forsch. **2**, 165, 1931.
5) M. Jakob, VDI-Z. **76**, 1169, 1932.
6) E. Schmidt u. W. Beckmann, Techn. Mech. u. Thermodyn. **1**, 402, 1930.
7) E. Schmidt, VDI-Z. **76**, 1030, 1932.

Dipolmomente von $SnCl_4$ und einiger Derivate.

Von M. E. Spaght[1]), Fr. Hein und H. Pauling.

Aus DK-Messungen an Lösungen von $SnCl_4$ in CCl_4, die ein elektrisches Moment von etwa 0,8[2]) errechnen ließen, schlossen Bergmann und Engel[3]), daß das $SnCl_4$-Molekül nicht tetraedrisch aufgebaut sein könne wie das CCl_4, sondern wahrscheinlich pyramidal gebaut sei. Von vornherein läßt sich eine solche Möglichkeit nicht von der Hand weisen, da wir ja von drei- und vieratomigen Molekülen wissen, daß in vielen Fällen die unsymmetrische Form die stabile ist, wobei für die Entscheidung dieser Frage unter anderem auch das gegenseitige Verhältnis der Polarisierbarkeiten der Atome maßgebend ist[4]). Neuere Messungen von Ulich, Hertel und Nespital[5]), von Lösungen von $SnCl_4$ in C_6H_6, CCl_4 sowie von festem $SnCl_4$ ergaben kein von 0 unterscheidbares Moment. Die vorliegende Arbeit hat zum Zwecke, durch weitere Messungen

1) International Exchange Fellow. Ich möchte auch an dieser Stelle dem Institute of International Education für sein Stipendium meinen herzlichsten Dank aussprechen.
2) Sämtliche Momente sind in 10^{-18} est. E. angegeben.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **13**, 232, 247, 1931.
4) Z. B. H_2O; NH_3 usw.; vgl. P. Debye, Polare Molekeln, Hirzel 1929, S. 80; für $SnCl_4$ vgl. Bergmann u. Engel, Physik. Zeitschr. **32**, 507, 1931.
5) Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **17**, 369, 1932.

diese Frage zu klären, indem noch Substitutionsprodukte des $SnCl_4$ in den Betrachtungskreis gezogen werden.

Experimentelles: Es gelangten zur Messung $SnCl_4$; $Sn(C_2H_5)_4$; $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$; $Sn(C_2H_5)_3Cl$; $Sn(C_2H_5)_3Br$; Als Lösungsmittel dienten CCl_4, in einem Falle noch C_6H_{14}. Da die untersuchten Substanzen zum Teil sich bei Feuchtigkeitszutritt zersetzen, wurde auf beste Trocknung des Lösungsmittels geachtet. Außerdem geschah das Herstellen der Lösungen wie auch das Umfüllen in Kondensator und Pyknometer unter Luftabschluß in einem Strom von getrocknetem N_2.

Die Messung der DK der Lösungen geschah mit einer Apparatur, die genau der von Müller und Sack[1]) nachgebildet war. Die Temperatur betrug $25° \pm 0{,}05$. Als Kondensator diente ein vernickelter Zylinderkondensator. Die Genauigkeit beträgt in der DK $\pm$ 0,1 Proz. Die Dichten wurden bei der gleichen Temperatur mittels Pyknometer bestimmt. Die Brechungsindizes wurden mit einem Abbeschen Refraktometer gemessen. In der Tabelle sind die Resultate zusammengestellt (f_2 = Molkonzentration; d_4^{25} = Dichte; $\varepsilon = DK$ der Lösung; P = totale Polarisation des gelösten Stoffes; R = Molekularrefraktion).

Für den Beitrag der Atompolarisation wurde bei der Berechnung des Dipolmomentes 15 Proz. von R eingesetzt.

Tabelle I.

(Lösungsmittel CCl_4.)

Substanz	f_2 (Proz.)	d_4^{25}	ε	P	R	$P-R$	$\mu \cdot 10^{18}$	
	0	1,5841	2,224	28,138			0	
$SnCl_4$	2,489	1,603	2,2394	44,1				
$SnCl_4$	1,652	1,594	2,2373	48,5	43—45[1])	(0—5)	(0)	
$SnCl_4$	0,948	1,589	2,2321	47,4				
$SnCl_4$	0,819	1,5887	2,2308	49,9				
$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$	0,330	1,581	2,2905	384,0	(80)[2])	304	3,84	3,85
$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$	0,194	1,58222	2,2631	389,0	(80)	309	3,87	
$Sn(C_2H_5)_3Cl$	1,150	1,5802	2,4070	301,0	58,9	242,2	3,42	3,44
$Sn(C_2H_5)_3Cl$	1,092	1,5810	2,3990	302,4	58,9	243,5	3,43	
$Sn(C_2H_5)_3Cl$	0,513	1,5814	2,3050	308,6	58,9	249,7	3,47	
$Sn(CH_3)_3Br$	1,156	1,5868	2,3992	279,0	49,7	229,1	3,32	
$Sn(C_2H_5)_4$	1,790	1,5666	2,2302	66,1	63,8	2,3	(0,33)	
$Sn(C_2H_5)_4$	0,599	1,5750	2,2260	66,7	63,8	2,9	(0,37)	
			Lösungsmittel-Hexan-C_6H_{14}.					
	0	0,655	1,8960	30,237			(0)	
$SnCl_4$	2,008	0,6830	1,9090	43,4	45—45	0	0	

1) Nach Messungen in festem Zustand von Ulich, Hertel und Nespital.
2) Nach Messungen der Dichte und Brechungsindizes an den gemessenen Lösungen. Dieser Wert ist nicht genau, aber der Fehler ist wahrscheinlich nicht mehr als 5—10 ccm.

Diskusion der Resultate: Die Messungen an $SnCl_4$ in CCl_4 wie auch in C_6H_{14} bestätigen die Ergebnisse von Ulich und Mitarbeitern. Innerhalb der Meßfehler wird das Moment o gefunden; dies weist schon auf eine tetraedrische Struktur hin. Zu dem gleichen Schlusse führt das Moment o für $Sn(C_2H_5)_4$. Nimmt man tetraedrische Struktur an, so kann man, auch ohne genaue Kenntnis der einzelnen Bindungsmomente, auf einfache Weise das Verhältnis der Momente der anderen Substitutionsprodukte zueinander berechnen. Es sollte gelten: einfach- : doppelt- : dreifach-substituiert = 1 : 1,15 : 1. Gefunden wurde für das Verhältnis des einfachen zum doppelten: 3,44 : 3,85 = 1 : 1,12. Die Übereinstimmung ist eine recht gute. Dies würde besagen, daß im Gegensatz zu den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen eine merkliche Deformation der Tetraederwinkel nicht auftritt. Für die Summe der beiden Momente $Sn–C_2H_5 + Sn–Cl$ erhält man dann 3,4. Auch bei ebener, quadratischer Anordnung läßt sich ohne Kenntnis der Einzelmomente das Verhältnis der Momente der verschiedenen Substitutionsprodukte zueinander berechnen; es müßte in diesem Falle sein: 1 : 1,41 : 1. Wollte man also diese Struktur den Sn-Derivaten zugrunde legen, so müßte man eine Spreizung des Valenzwinkels (bei unveränderten Einzelmomenten etwa um 20°) annehmen. Zur genaueren Prüfung

1) H. Müller u. H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 815, 1930.

wäre es sehr gut, das letzte mögliche Derivat dieser Reihe $Sn(C_2H_5)Cl_3$, das noch nicht gemessen werden konnte, dessen Untersuchung aber bereits in Angriff genommen ist, mit in Betracht zu ziehen. Bei pyramidalem Aufbau wäre eine solche Gesetzmäßigkeit, wie sie hier zutage tritt, nicht ohne weiteres zu erklären.

Das Bromderivat schließlich zeigt gegenüber dem entsprechenden Chlorderivat nur ein wenig geringeres Moment, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an anderen Substitutionsprodukten, z. B. in CH_4 oder C_6H_6 ist.

Darstellung der Präparate.

Das Zinntetrachlorid wurde in der bekannten Weise aus reinem Zinn und Chlor hergestellt und sorgfältig unter Feuchtigkeitsausschluß im hochgereinigten N_2-Strom fraktioniert. Kp 113°.

Die Herstellung des Tetraäthylzinns erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von P. Pfeiffer[1]) aus Zinntetrachlorid und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid. Das $SnCl_4$ wurde nicht direkt in die Grignard-Lösung eingetragen, sondern erst durch Eintropfen in absol. Äther in das feinkristalline Ätherat $SnCl_4 \cdot 2\,C_2H_5 \cdot OC_2H_5$ übergeführt. Dieses wurde dann in ätherischer Suspension verwandt, wobei die Umsetzung ruhig und stetig sich vollzog. Das wie üblich isolierte Tetraäthylzinn wurde schließlich gleichfalls einer weitgehenden Fraktionierung unterworfen. Kp 175°.

Zur Bereitung des Triäthylzinnchlorides wurde zunächst Zinntetraäthyl in Anlehnung an G. Grüttner und E. Krause[2]) in Äther bei −40° mit der berechneten Br_2-Menge, gleichfalls in Äther gelöst, in Triäthylzinnbromid verwandelt und dieses dann über das Hydroxyd auf das Chlorid verarbeitet. Zur Reinigung wurde gleichfalls fraktioniert destilliert. Kp_{12} = 80°.

Das Diäthylzinndichlorid wurde durch Behandlung von Diäthylzinnoxyd (aus *Na*-Stannit und Äthyljodid) mit konz. Salzsäure gewonnen[3]). Das nach dem Erstarren auf Ton abgepreßte und über Schwefelsäure getrocknete Rohprodukt wurde aus Hexan umkristallisiert. Schmelzpunkt konstant 81° (Lit. 84°). Wegen dieser Unstimmigkeit, die nach allem auf Polymorphie-Erscheinungen zurückzuführen ist, wird diese Substanz zur Zeit nochmals untersucht.

Der eine von uns (M. E. Sp.) möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Debye seinen herzlichsten Dank aussprechen für die gewährte Gastfreundschaft wie auch Herrn Dr. H. Sack für viele Ratschläge.

1) B. 37a, 319, 1904.
2) B. 50b, 1802, 1917.
3) B. 35c, 3303, 1902.

Physikal. Institut und Chem. Laboratorium der Universität Leipzig.

(Eingegangen 23. Dezember 1932.)

Stauboberflächenbewegungen in elektrischen Feldern.

Von Siegfried Franck.

Inhalt.

Über Staubbewegungen an einer freien Stauboberfläche unter dem Einfluß homogener oder inhomogener Gleich- oder Wechselfelder mit oder ohne Raumladungen.

Bei Versuchen über elektrische Gasreinigung zeigten sich einige interessante Bewegungserscheinungen an Stauboberflächen, die frei an ein Gas angrenzen[1]) und elektrischen Feldern ausgesetzt werden.

Für die Versuche diente nach Fig. 1 ein horizontales ebenes, geerdetes Blech (50 × 50 cm), auf das eine lose aufgeschüttete Staubschicht von etwa 0,5 cm Dicke und 20 cm Durchmesser durch Entlangziehen eines geführten Rundstabes ebenfalls eben mit gleichmäßiger Oberfläche aufgebracht wurde. Über der Staubschicht, durch eine

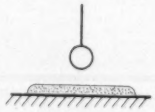


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Luftschicht von 1—10 cm getrennt, liegt als zweite Elektrode entweder eine zweite Ebene (homogenes Feld) oder eine Kugel oder Spitze (inhomogenes Feld ohne oder mit freien Stoßionen), an die Gleichspannung verschiedener Polarität und Wechselspannung von 50 Hertz gelegt werden können.

Als Stäube dienten Lykopodiumsporen (etwa 26 μ mittlerer Durchmesser) und feinster Staubzucker. Ihr spezifischer Widerstand liegt bei hohen Feldstärken $\left(10\,\frac{\mathrm{kV}}{\mathrm{cm}}\right)$ bei $\varrho \sim 5 \cdot 10^{12}$ und $10^{12}\ \Omega$ cm, ihr Oberflächenwiderstand (Fläche 10 × 1 cm) bei 1 kV ist 10^{12} und $10^{10}\ \Omega$, ihre Dielektrizitätskonstante bei beiden etwa 4. Nur bei Stäuben mit derartig hohem spezifischem Widerstand zeigen sich die im folgenden systematisch nach der Feldform unterteilten Bewegungen rein.

1) Die Stauboberflächen sind nicht durch feste oder flüssige Elektroden oder Dielektriken begrenzt; es ist möglich, daß bei sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten als Grenzmedium z. T. ähnliche Bewegungen auftreten.

I. Gleichfeld.

Homogenes Feld.

Ohne Raumladungen. Bei idealer Stauboberfläche und $\varrho = \infty$ würde keinerlei Staubbewegung auftreten. Die durch die endliche, geringe Leitfähigkeit der Staubschicht von der Ebene her geladenen Oberflächenteilchen wandern infolge der Coulombschen Kraft[1]) durch die Luft zur oberen Elektrode, geben durch Berührung Ladung ab, nehmen antipolare Ladung auf und wandern wieder zur Stauboberfläche, wo sich das gleiche Spiel (wenn auch wegen der großen Ladewiderstände der Staubteilchen selbst langsamer) wiederholt. Es entsteht der bekannte Kugeltanz, der bei großer Feldstärke einer Staubwolke gleicht, da mit wachsender Feldstärke die Geschwindigkeit und damit die Zahl der Pendelungen, aber auch die Zahl der ablösbaren Oberflächenteilchen wächst. Die später bei Wechselspannung im homogenen Feld ohne Raumladungen beschriebene Staubbewegung (Kegelbildung) kann auch hier in geringem Maße auftreten, begünstigt dann aber nur durch örtliche Feldstärkenerhöhung den Kugeltanz.

Mit Raumladungen. Ähnlich wie im inhomogenen Feld mit Raumladung (s. unten).

Inhomogenes Feld.

Ohne Raumladungen. Auf die Staubteilchen wirkt auch ohne Ladung die von der Dielektrizitätskonstanten abhängige Gradientkraft, die die Oberflächenteilchen zu den Stellen größter Feldstärke, also zur oberen Kugel treibt. Es kann aber die durch die Ladung ebenfalls auftretende Coulombsche Kraft besonders bei kleinen Staubteilchen die Gradientkraft überwiegen und den Kugeltanz herbeiführen.

Mit Raumladungen. Um die obere Spitzenelektrode herum entsteht eine Glimmzone mit positiven und negativen Ladungen. Das Gleichfeld bringt die mit der Spitze gleichnamigen Ladungen zur Stauboberfläche, vor der voraussetzungsgemäß also eine unipolare Raumladung herrscht. Die Stauboberfläche wird jetzt von der Spitze her viel stärker als von der Ebene her geladen, der Ionendruck wechselt seine Richtung zur Ebene zu, der evtl. auch noch durch den elektrischen Wind, den Druck der von den Ionen mitgerissenen neutralen Gasmoleküle, verstärkt werden kann. Eine Bewegung zur oberen Elektrode ist nicht mehr möglich, da die Gradientkraft meist viel kleiner ist als die auf ruhende, stark geladene Teilchen wirkende Coulombsche

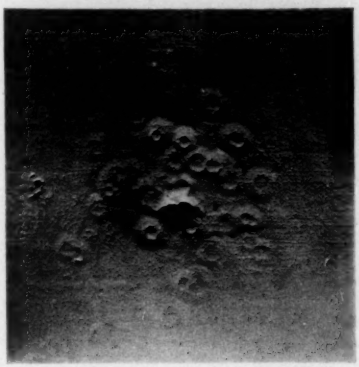


Fig. 2. Negative Spitze. Stauboberflächenbildung im inhomogenen Gleichfeld mit Raumladung. Lykopodiumsporen.

Kraft. Auf der Stauboberfläche bilden sich zunächst die einfachen Kundtschen Staubkreise[1]), bei wachsender Spannung später die bekannten Gleitentladungen (Polbüschel und Gleitbüschel[2]) aus. Fig. 2 u. 3 zeigen negative und positive Polbüschel auf Lykopodiumstauboberflächen; die

Fig. 3. Positive Spitze. Stauboberflächenbildung im inhomogenen Gleichfeld mit Raumladung. Lykopodiumsporen.

1) R. Seeliger, Zeitschr. techn. Phys. **7**, 49, 1926.

1) A. Kundt, Poggend. Ann. **136**, 612, 1869.
2) M. Toepler, Ann. d. Phys. **21**, 198, 1906; Physik. Zeitschr. **21**, 706, 1920.

Figuren auf der glatten Oberfläche sind räumlich geworden. Die kreisförmig begrenzten negativen, relativ zu den positiven immer kleineren Figuren zeigen einen Krater mit ziemlich scharfem Rand. Der Kraterinhalt ist in einer nach außen sanft abfallenden Schicht um den Krater herum zu finden, deren äußerer Durchmesser etwa ein- bis zweimal so groß ist wie der Kraterdurchmesser. Diese Krater haben ihren Ursprung wohl in Luftwirbeln, die in dem Büschel durch unipolare, zur Figurenmitte zu wandernde positive Ionen erzeugt werden, während die negativen Ionen an die Stauboberfläche gepreßt sind. Der Wirbel geht also vom Rand aus zur Mitte und wirft die Staubteilchen dann im Bogen außerhalb des Kraters wieder nach außen. Bei positiven Figuren dagegen gibt es keine geschlossene Grenzlinie, eine Wirbelbildung tritt nicht ein, sondern nur eine geringe Staubbewegung zwischen den einzelnen Kanälen, senkrecht zur Kanalrichtung. Die Figurenachsen entstehen bei beiden Figuren wahrscheinlich an Stellen mit etwas erhöhter Leitfähigkeit des Staubes, die die Büschelbildung begünstigt.

Im homogenen Feld mit Raumladung sind die Verhältnisse die gleichen, nur fällt die Gradientkraft fort.

II. Wechselfeld. 50 Hertz.

Homogenes Feld.

Ohne Raumladungen. Hier tritt eine in Fig. 4 u. 5 dargestellte eigentümliche Erscheinung ein. Der Kugeltanz und eine Bewegung der Staubteilchen durch Coulombsche Kräfte ist im allgemeinen nicht mehr möglich, da Masse der Staubteilchen und Frequenz des Feldes zu hoch sind und die Aufladung der Oberfläche gering ist. Diese geringe, in jeder Halbperiode der Wechselspannung auftretende Aufladung der Oberfläche hat aber zur Folge, daß die Teilchen in jeder Halbperiode eine geringe, gleichgerichtete Kraft

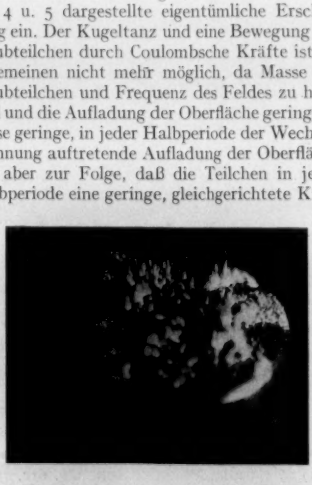


Fig. 4. Staubzucker. Stauboberflächenbildung im homogenen Wechselfeld ohne Raumladung.

zur oberen Elektrode zu entgegen der Schwerkraft erfahren. Die Teilchen sind „leichter" geworden. Im Wechselfeld tritt nun eine Um-

Fig. 5. Lykopodiumsporen. Stauboberflächenbildung im homogenen Wechselfeld ohne Raumladung.

formung der ganzen Stauboberfläche ein, indem sich, meist von einer Stelle ausgehend, allmählich über die gesamte Oberfläche verbreitend, kleine nach oben spitze Kegel bilden, die sich immer mehr vertiefen. Schließlich besteht die vorher ebene Stauboberfläche nur noch aus vielen kleinen, nebeneinanderliegenden Kegeln, deren Abstand offenbar weniger von der Feldstärke als von der Staubbeschaffenheit abhängt. Fig. 4 zeigt diese Oberflächenbildung bei Staubzucker, Fig. 5 bei Lykopodiumsporen. Es wurden hier zwei Ebenen mit Rokowski-Profil von 7 cm Durchmesser und etwa 2 cm Abstand verwendet. Die Photographie verkleinert im Maßstab 1 : 1,26. Die Entfernung der Kegelachsen ist bei Staubzucker etwa 2—3 mm, bei Lykopodium 0,5—1 mm.

Zur Erklärung dieser Erscheinung diene folgende Labilitätsbetrachtung: Wird in ein homogenes Feld z. B. eine dielektrische Kugel gebracht, so ist diese für sich allein an jeder Stelle des Feldes im Gleichgewicht, trotzdem die Homogenität des Feldes gestört ist. Die Feldlinien ordnen sich so, daß die Feldenergie ein Minimum wird; an den Ein- und Austrittsseiten der Kraftlinien, an den polaren Gebieten der Kugel, wird das elektrische Feld verstärkt, an den seitlichen, äquatorialen Gebieten geschwächt, während im Innern der Kugel die Feldlinien parallel in Richtung des ursprünglichen Feldes verlaufen. Eine zweite dielektrische Kugel erfährt nun an den polaren Gebieten der ersten eine Anziehung, da eine Gradientkraft wirkt. Mehrere getrennte, dielektrische Körper brauchen also im homogenen Feld nicht mehr im Gleichgewicht zu sein. Dieser Fall von diskreten dielektrischen Körpern innerhalb eines anderen dielektrischen Mediums (Luft) liegt hier vor. Wäre die Stauboberfläche ideal glatt und die ganze Staubschicht als homogenes, isotropes Dielektrikum aufzufassen, so würde keinerlei Bewegungserscheinung auftreten. Es ragen aber in Wirklichkeit an einer Stelle

einige Staubteilchen über die Idealebene hinaus; an dieser dielektrischen Spitze erhöht sich die Feldstärke gegenüber der Umgebung, die Staubteilchen werden durch die Gradientkraft aus der Umgebung zur dielektrischen Spitze herangeholt. Durch die entstehende Senke wird die Gradientkraft weiter erhöht; an der Außenseite der Senke tritt ebenfalls eine Gradientkraft auf, so daß sich hier die Spitzenbildung weiter fortpflanzt. Die ursprüngliche ebene Stauboberfläche befand sich nur in einem labilen Gleichgewicht. Daß die Staubteilchen den geringen Gradientkräften so gut folgen können, hängt wahrscheinlich mit dem anfangs erwähnten „Leichterwerden" im Wechselfeld — infolge ihrer Leitfähigkeitsbindung mit dem Mutterboden — zusammen. Wie groß der Abstand der Kegel ist, wird wahrscheinlich sehr von der Teilchengröße abhängen, denn es ist die Gradientkraft auf kugelige Teilchen vom Radius r

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} r^3 \operatorname{grad} \mathfrak{E}^2 .$$

Die Unterschiede der Kegelabstände in Fig. 4 u. 5 sind wohl darauf hauptsächlich zurückzuführen, doch auch Adhäsionskräfte usw. können noch mitspielen.

Mit Raumladungen. Ähnlich wie im inhomogenen Feld mit Raumladung (s. Spalte rechts).

Inhomogenes Feld.

Ohne Raumladungen. Die Gradientkraft ist wie im Gleichfeld wirksam, die Coulombsche Kraft aber wie im homogenen Feld gering. Die Teilchen können wohl zur oberen Kugel wandern, aber nicht wieder zurück; ein Kugeltanz ist nicht möglich. Die Kegelbildung ist wie im homogenen Feld ohne Raumladung möglich. Praktisch kommen solche Fälle z. B. bei Staubablagerungen auf Isolatoren vor. Fig. 6 zeigt diese Spitzkegelbildung auf einem in der Nähe

Fig. 6. Stauboberflächenbildung im inhomogenen Wechselfeld ohne Raumladung. Kalk- und Koksstaub auf einem Isolator in der Nähe eines Stickstoffwerkes.

eines Stickstoffwerkes eingebauten Isolators[1]). Die obige Deutung trifft auch auf diese merkwürdigen spitzenförmigen Staubbildungen zu.

Fig. 7. Stauboberflächenbildung im inhomogenen Wechselfeld mit Raumladung. Lykopodiumsporen.

Die Staubteilchen können den geringen örtlichen Gradientkräften folgen, weil sie entweder vom Schmelzzustand in der Luft aus sich absetzen oder durch das inhomogene Gesamtfeld (an Stelle der Aufladung im homogenen Feld) „leichter" werden. Außer der Kegelbildung sieht man in Fig. 6 noch deutlich, wie sich die Kegelachsen in die Richtung der Feldlinien stellen, so daß man ein Bild des Feldverlaufs bekommt.

Mit Raumladungen. Hier zeigt sich die in Fig. 7 dargestellte Erscheinung, daß die Stauboberfläche von einer zufälligen Einbruchstelle aus wie in einem Steinbruch mit sehr scharfen, auf der Ebene senkrechten Wänden schichtweise (in Längsschichten) abgetragen wird. Wie scharf diese Wände sind, zeigt Fig. 7 auch an den Schatten deutlich; die Aufnahme ist nicht retuschiert. Der Abbruch geht nicht in regelmäßigen Randformen, etwa kreisförmig, vor sich, sondern in unregelmäßigen Einschnitten und Ecken. Der abgetragene Staub wird fein verstreut in großem Umkreis außerhalb der Abbruchstelle niedergelegt.

Zur Deutung muß an die große Geschwindigkeit der durch die Spitzenentladung entstandenen Ionen erinnert werden $\left(v \sim 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \text{ bei } 30 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}\right)$.

1) Die Fig. 6 entstammt einem Aufsatz von R. Weicker, Mitt. Hermsdorf-Schomburg-Isol., H. 1/2, S. 3, 1922; Fig. 3, S. 9, die mit freundlicher Genehmigung des Verfassers und der Firma hier gezeigt werden kann.

Bei der geringen Feldfrequenz (50 Hertz) verschwinden die Raumladungen mit dem Feld sofort, so daß vor der Stauboberfläche in jeder Halbperiode eine unipolare, zur Ebene zu gleichgerichtete Ionenströmung auftritt, die die Oberflächenteilchen umladet. An einer kleinen Einbruchstelle reißt diese gleichgerichtete Ionenströmung, die durch erhöhte Leitfähigkeit der Staubschicht an dieser Stelle auch noch gegenüber der Umgebung erhöht sein kann, die Wandstäube mit; die Wirbel gehen von den Rändern nach innen und bringen die abgerissenen Stäube dann im Bogen in weiterem Umkreis nach außen. Da die Ionenströmung den Feldlinien folgt, ist auch die Neigung der Wände an jeder Stelle mit der Feldlinienrichtung übereinstimmend, d. h. die Wände stehen genau senkrecht auf der Ebene.

Zusammenfassung.

An freien Oberflächen von lagernden, schlecht leitenden Stäuben treten je nach der Form eines auf sie wirkenden elektrischen Feldes ganz verschiedene Oberflächenbewegungen auf.

Es kann erstens eine Loslösung von Staubteilchen von der Oberfläche erfolgen. Die gelösten Staubteilchen wandern entweder nur zur Gegenelektrode (inhomogenes Gleichfeld und inhomogenes Wechselfeld ohne Raumladung) oder pendeln zwischen der Gegenelektrode und der Stauboberfläche (homogenes und inhomogenes Gleichfeld ohne Raumladungen).

Es kann zweitens eine Veränderung der Oberfläche selbst eintreten. Im homogenen und inhomogenen Gleichfeld mit Raumladungen treten räumlich positive und negative Staubfiguren, im homogenen und inhomogenen Wechselfeld ohne Raumladungen eigentümliche Umlagerungen der Stauboberfläche in viele nebeneinanderliegende Spitzkegel, im homogenen und inhomogenen Wechselfeld mit Raumladung ein Abbruch der Stauboberfläche in scharf begrenzten, in Richtung der Feldlinien liegenden Wänden auf.

Die Arbeit wurde im Elektrotechnischen Institut der Bergakademie Freiberg (Prof. Dr. G. Brion) ausgeführt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Bergakademie sei für Unterstützung der Arbeit gedankt.

(Eingegangen 19. Dezember 1932.)

Erhaltung der Energie und des Impulses im photoelektrischen Effekt.

Von Jakob Kunz.

Die Erklärung des Compton-Effektes besteht in der Anwendung der Erhaltung der Energie und des Impulses auf den Zusammenstoß eines Photons und eines Elektrons, wobei das gestreute Photon eine geringere Frequenz hat als das einfallende Photon. Nach der Einsteinschen Gleichung aber des photoelektrischen Effektes erscheint die ganze Energie des einfallenden Photons in der kinetischen Energie des befreiten Elektrons, und das Prinzip der Erhaltung des Impulses ist nicht gewahrt. Wir wollen aber annehmen, daß in jeder photoelektrischen Wirkung beide Prinzipien gelten und daß daher auch das angegriffene Atom oder Molekül in Bewegung gesetzt wird. Das auffallende Photon habe den Impuls $\frac{h\nu}{c}$, das befreite Elektron $m_1 v_1$ und das Atom oder Molekül den Impuls $m_2 v_2$; dann gelten die Gleichungen:

$$(m_1 v_1)^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + (m_2 v_2)^2 - 2\,\frac{h\nu}{c}\, m_2 v_2 \cos\vartheta\,, \tag{1}$$

$$h(\nu - \nu_0) = \frac{1}{2}\, m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}\, m_2 v_2^2\,. \tag{2}$$

Im Falle von Röntgenstrahlen kann ν_0 weggelassen werden, daher haben wir statt (2) die Gleichung (3):

$$h\nu = \frac{1}{2}\, m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}\, m_2 v_2^2\,. \tag{3}$$

Aus (3) folgt:

$$v_2 = \sqrt{\frac{2h\nu}{m_2}}\,\sqrt{1 - \frac{1}{2}\,\frac{m_1 v_1^2}{h\nu}}$$

und aus (1)

$$\left.\begin{aligned}(m_1 v_1)^2 = {} & \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + 2h\nu\left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{m_1 v_1^2}{h\nu}\right) m_2 \\ & - \frac{2h\nu}{c}\sqrt{2 m_2 h\nu\left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{m_1 v_1^2}{h\nu}\right)^{1/2}} \cdot \cos\vartheta\end{aligned}\right| \tag{4}$$

oder näherungsweise:

$$(m_1 v_1)^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + m_2\, 2h\nu\left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{m_1 v_1^2}{h\nu}\right) - \frac{2h\nu}{c}\sqrt{2 m_2 h\nu\left(1 - \frac{1}{4}\,\frac{m_1 v_1^2}{h\nu}\right)}\cos\vartheta$$

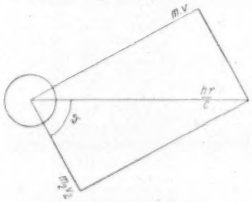
oder

$$v_1^2 = \frac{\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - \left(\frac{2h\nu}{c}\right)^{3/2} m^{1/2}\cos\vartheta}{m_1^2 + m_1 m_2 - \left(\frac{h\nu}{2}\right)^{1/2}\frac{m_1 m_2^{1/2}}{c}\cos\vartheta}\,. \tag{5}$$

Wenn der Winkel $\vartheta = 90°$, dann gilt:

$$v_1^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \frac{1}{m_1(m_1+m_2)}.$$

Aus den Gleichungen (2) und (5) finden wir v_2. Noch einen speziellen Fall will ich betrachten. Wenn ultraviolettes Licht von der Frequenz der Konvergenz der Hauptserie auf Zäsium-Dampf



fällt, so werden Elektronen frei ohne Geschwindigkeit. Wenn aber das Prinzip der Erhaltung des Impulses gilt, so muß das positive Ion mit dem Elektron in Bewegung gesetzt werden mit der Geschwindigkeit v_2 und der Masse $m_2 + m_1 \sim m_2$; d. h. es muß sein

$$\frac{h\nu}{c} = m_2 v_2,$$

und nach der Erhaltung der Energie:

$$h(\nu - \nu_0) = \frac{1}{2} m_2 v_2^2;$$

daraus folgt:

$$\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \frac{1}{m_2} + 2h(\nu_0 - \nu) = 0,$$

$$\nu = \frac{m_2 c^2}{h} - \frac{m_2 c^2}{h}\sqrt{1 - \frac{2\nu_0 h}{m_2 c^2}},$$

oder näherungsweise:

$$\nu = \frac{m_2 c^2}{h} - \frac{m_2 c^2}{h}\left(1 - \frac{\nu_0 h}{m_2 c^2}\right),$$

oder

$$\nu = \nu_0.$$

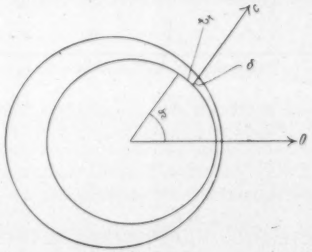
Es wäre interessant, experimentell zu erfahren, ob das Prinzip des Impulses im gewöhnlichen photoelektrischen Effekt gilt. Wenn es gilt, entsteht weiter die Frage, warum im Compton-Effekt und im gewöhnlichen photoelektrischen Effekt das Prinzip der Erhaltung des Impulses in so verschiedener Weise zur Anwendung kommt.

(Eingegangen 24. Mai 1932.)

Über die klassische Verteilung der Elektronen im photoelektrischen Effekt der Röntgenstrahlen.

Von Jakob Kunz.

Der photoelektrische Effekt der Röntgenstrahlen ist schon mehrmals behandelt worden auf Grund der Wellenmechanik. Außerdem hat A. Sommerfeld in den Ann. der Phys. **4**, S. 427, 1930 eine halb klassische Erklärung der Verschiebung der Elektronen in der Richtung des Lichtstrahles gegeben, indem er den Impuls der auffallenden Strahlung $\frac{h\nu}{c}$ mit dem Impuls mv des befreiten Elektrons zusammensetzte. Man kommt aber angenähert zu demselben Resultat rein klassisch, ohne $\frac{h\nu}{c}$ besonders zu Hilfe zu nehmen. Wir betrachten einen polarisierten Licht- oder Röntgenstrahl mit der Geschwindigkeit c in der x- und mit der elektrischen Kraft in der y-Richtung. Wenn die Richtung der Beobachtung O einen Winkel ϑ mit der Richtung c einschließt, so ist die Komponente der elektrischen Kraft in der Richtung O gleich $E \sin\vartheta$, die entsprechende Lichtintensität gleich $C'E^2\sin^2\vartheta$ — C' ist eine Konstante — und die Zahl der Elektronen, die in dieser Richtung ausgesandt werden, proportional dieser Intensität oder gleich $CE^2\sin^2\vartheta$. Außerdem hat zuerst A. Sommerfeld (Sitzungsberichte der K. B. Akademie der Wissenschaften **41**, S. 1, 1911) auf Grund der rein klassischen Theorie gezeigt, daß in einem Röntgenpuls das Maximum der Energie nicht in der Äquatorialebene ausgestrahlt wird, sondern nach vorwärts verschoben in der Richtung der



einfallenden Elektronen. Ich habe später (Phys. Rev. **6**, S. 413, 1915) eine elementare Deutung dieser Erscheinung gegeben und angedeutet, daß dieselbe auf den photoelektrischen Effekt angewendet werden kann. In der vorstehenden

Figur ist die charakteristische tangentiale Kraft gleich

$$E_t = \frac{ev \sin\vartheta}{\delta\varrho\,(c - v\cos\vartheta)}$$

und die Dicke des Pulses $\delta = \frac{l}{v}\,(2c - v\cos\vartheta)$. Die Intensität des Strahles ist wieder gleich

$$CE_t^2 = \frac{Ce^2v^4\sin^2\vartheta}{l^2\varrho^2c^4}\left(1-\frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^{-2}\left(2-\frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^{-2},$$

$$= \frac{2Ce^2v^4}{l^2\varrho^2c^4}\left(1+\frac{3v}{c}\cos\vartheta\right)\sin^2\vartheta,$$

$$= C_1\sin^2\vartheta\,(1+\gamma\cos\vartheta);$$

γ ist hier gleich $\frac{3v}{c}$, während A. Sommerfeld wellenmechanisch für $\gamma = \frac{4v}{c}$ und halb klassisch $\gamma = \frac{2v}{c}$ erhält. J. Frenkel (Phys. Rev. **38**, S. 309, 1931) erhält für die Verteilung der Elektronen den Ausdruck:

$$[f(\vartheta)]^2 = \frac{\sin^2\vartheta}{(\alpha^2+p^2+q^2-2pq\cos\vartheta)^4},$$

$$= \frac{\sin^2\vartheta}{(2pq)^4(\mu-\cos\vartheta)^4}$$

$$= \frac{\sin^2\vartheta}{(2pq)^4}\,(\mu+4\cos\vartheta),$$

$$= \frac{\mu}{(2pq)^4}\sin^2\vartheta\left(1+\frac{4}{\mu}\cos\vartheta\right),$$

$$= \frac{\mu}{(2pq)^4}\sin^2\vartheta\,(1+\gamma\cos\vartheta).$$

Für Röntgenstrahlen findet er annähernd:

$$\mu = \frac{p}{2q}, \quad \text{daher} \quad \gamma = \frac{4}{\mu} = \frac{8q}{p} = \frac{8\frac{hr}{c}}{mv}$$

$$= \frac{8\frac{1}{2}\frac{mv^2}{c}}{mv} = 4\frac{v}{c},$$

in Übereinstimmung mit A. Sommerfeld.

(Eingegangen 24. Mai 1932.)

Ergänzung zur Arbeit von H. Deutler[1]: Experimentelle Untersuchungen über die Abhängigkeit der Zugspannungen von der Verformungsgeschwindigkeit.

Von P. Melchior.

Zu der interessanten Arbeit von H. Deutler erscheinen einige ergänzende Bemerkungen notwendig, damit keine falschen Folgerungen aus ihr gezogen werden.

1. Zusammenhang zwischen Dehnungsgeschwindigkeit $d\varepsilon/dt$ und Antriebsgeschwindigkeit v' (S. 248 r. und Fig. 1).

Die merklichen Schwankungen der Dehngeschwindigkeit werden von Deutler mitgeteilt, aber nicht begründet. Auch sonst findet man in der Literatur hierüber nichts.

Wenn man vom plastischen Nachgeben der Probe innerhalb der Einspannung absieht, so sind die Gründe für die schwankende Dehngeschwindigkeit folgende:

a) Die elastische Nachgiebigkeit des Maschinengestells und der Kraftmeßvorrichtung, also hier der Pendelwaage,
b) die Rückwirkung auf den Antrieb.

Man kann die Geschwindigkeit des Einspannkopfes in drei Teile zerlegen:

$$v' = l\frac{d\varepsilon}{dt} + k\frac{dP}{dt} = f(P).$$

In dieser Gleichung ist

l die wirksame Versuchslänge der Probe,
k die elastische Konstante der Maschine nebst Kraftmesser,
P die Belastung des Probestabes.

Die Funktion f kann in vielen Fällen als Proportionalitätsfaktor genügend genau aufgefaßt werden, z. B. bei mechanischem Antrieb über Riemen als Riemenschlupf, bei unmittelbarem elektrischem Antrieb durch Motor mit Nebenschlußcharakteristik als Schlupf des Rotors.

Das zweite Glied in der Formel kann ebenso groß und sogar wesentlich größer sein als das erste; dies ist gewöhnlich im elastischen Bereich der Fall. Mit den Stoffeigenschaften hat die Geschwindigkeit insofern zu tun, als P den Widerstand des Probestabes gegen die Reckung darstellt. Dieser ist einerseits von den spezifischen Stoffeigenschaften, andererseits vom Probenquerschnitt abhängig.

1) Physik. Zeitschr. **33**, 247, 1932.

2. Existenz der Spannung σ_0 (S. 249 r. und Fig. 3).

Die Spannung σ_0 ist identisch mit der wahren Dauerstandfestigkeit. Ihre Existenz kann durch langsame Zerreißversuche zwar nicht genügend sicher erwiesen werden. Daher ist die Darstellung in Fig. 3, S. 249, bei aller Anschaulichkeit auch kein Beweis für die Unmöglichkeit, ein endliches σ_0 nachzuweisen. Bei Dauerstandversuchen jedoch ist eine wahre Dauerstandfestigkeit von erheblichem Betrage bei Stahl („Eisen") bei gewöhnlicher Temperatur und darüber hinaus bis etwa 300° längst sichergestellt. Die wahre Dauerstandfestigkeit liegt für diese Werkstoffe gewöhnlich sogar noch oberhalb der Streckgrenze. Man kann demnach Stahl bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb der Elastizitätsgrenze beliebig lang belasten, ohne das geringste „Nachfließen" befürchten zu müssen.

Wie die Ergebnisse von Zerreißversuchen (mit zwangläufiger Reckung) mit den Ergebnissen von Dauerstandversuchen (mit konstanter Belastung) kombiniert werden können, habe ich früher dargestellt[1]).

3. Mangelnde Homogenität der Proben (S. 256).

Die Schwankungen in der Fließgrenze bis 21 Proz. und der Zugfestigkeit bis 9 Proz. sind bei Stahl ganz ungewöhnlich groß. Im allgemeinen ist gerade die Zugfestigkeit unter allen Festigkeitseigenschaften den geringsten Schwankungen ausgesetzt, die Streckgrenze allerdings schwankt etwas stärker. Als Beispiel für die in der Technik vorkommenden Schwankungen sei in nebenstehender Zahlentafel die Untersuchung eines größeren Schmiedekörpers in der AEG-Turbinenfabrik mitgeteilt. Gegenüber den einfachen Stäben ist hier die Festigkeit nach dem Ort (Außenzone, Mittelzone, Innenzone) und nach der Richtung (axial, tangential und radial) verschieden. Trotzdem sind die größten Unterschiede in diesem beliebig herausgegriffenen Beispiel nur 4,9 Proz. in der Zugfestigkeit und 14,7 Proz. in der Streckgrenze.

Es ist schade, daß die Versuche durch den anscheinend wenig geeigneten Werkstoff nicht genügend genau ausgewertet werden konnten. Um die Abhängigkeit der Zugspannungen von der Verformungsgeschwindigkeit zu ermitteln, wären auch wohl Werkstoffe geeignet, bei denen diese Abhängigkeit viel stärker ausgeprägt ist als bei Stahl und Kupfer. Bekannt für große Abhängigkeit sind hier besonders Zink und Magnesium. Es dürfte sich lohnen, mit diesen Werkstoffen die entsprechenden Versuche zu machen.

(Eingegangen 29. August 1932.)

1) Melchior, Zur Mechanik des Zugversuches. Die Zugfestigkeit, eine Labilitätserscheinung. 3. Internationaler Kongreß für technische Mechanik, Stockholm 1930, S. 224/229.

Zahlentafel.

Festigkeitseigenschaften eines Schmiedestücks. Untersucht in der AEG-Turbinenfabrik an Probestäben von 12 mm ⌀ und 70 mm Versuchslänge.

Streckgrenze σ_{s_0} in kg/mm².

Außen		radial	Innen	
axial	tangential		axial	tangential
45,6	43,8	46,5	**48,9**	47,5
43,2	43,6	45,8	46,0	47,1
42,2	43,8	46,0	47,7	48,1
7,7 %	0,5 %	1,5 %	6,1 %	2,1 %

Größte relative Differenz 14,7 %.

Zugfestigkeit K_Z in kg/mm².

Außen		radial	Innen	
axial	tangential		axial	tangential
65,0	64,1	65,5	66,2	65,8
64,7	**63,8**	64,0	64,3	65,0
64,3	64,1	65,3	66,0	**67,0**
1,1 %	0,5 %	2,3 %	2,9 %	3,0 %

Größte relative Differenz 4,9 %.

Erwiderung.

Von H. Deutler.

Zu 1. Über den Zusammenhang von Spannung, Dehnung und Zeit beim Zugversuch findet sich in der Arbeit von O. Brezina[1]) eine für kleine Deformationen nach Überschreitung der Fließgrenze gültige „Maschinengleichung":

$$\sigma + C\varepsilon = \varphi(t).$$

In dieser Gleichung ist C die Maschinenkonstante (nur innerhalb eines kleinen Dehnungsbereiches konstant). $\varphi(t)$ ist durch den Antriebsmotor bedingt. Durch Differentiation und Umformung folgt daraus der Zusammenhang

$$\frac{l}{C}\frac{d\sigma}{dt} + l\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{l}{C}\frac{d\varphi(t)}{dt}.$$

Faßt man $\frac{l}{C}$ unter der Bezeichnung k zusammen und wählt $\varphi(t)$ so, daß $\frac{l}{C}\cdot\frac{d\varphi(t)}{dt} = v' + f(P)$

1) Diss., Göttingen 1922. Auszug in Physik. Zeitschr. **24**, 338, 1923.

wird, so ergibt sich die Gleichung

$$v' = l\frac{d\varepsilon}{dt} + k\frac{d\sigma}{dt} - f(P),$$

welche sich von der Melchiorschen Gleichung nur in der Dimension der Konstanten k unterscheidet, wenn man sich auf kleine Deformationen innerhalb des Verfestigungsgebietes beschränkt. Die Melchiorsche Gleichung ist von dieser Bedingung frei, da dort k eine für den ganzen Versuch gültige Konstante bedeutet.

Zu 2. Existenz der Spannung σ_0. Ergebnisse von Dauerstandversuchen und Zerreißversuchen lassen sich miteinander nur für solche Geschwindigkeitsbereiche vergleichen, in welchen für beide Versuchsarten experimentelle Ergebnisse vorliegen. Für Dauerstandversuch und Zerreißversuch gelten verschiedene Zusatzbedingungen. Stellt man das Verformungsgesetz in der allgemeinen Formulierung durch die Gleichung $f(\sigma, \dot{\sigma}, \varepsilon, \dot{\varepsilon}) = 0$ dar, so ist $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ in großer Annäherung die Zusatzbedingung für den Zerreißversuch, $\sigma = \text{const}$ die Zusatzbedingung für den Dauerstandversuch. Infolgedessen ist es keineswegs sicher, ob Zerreißversuche mit stetig abnehmender Geschwindigkeit ($\dot{\varepsilon} = v^* \to 0$ auf dem Wege durch Kurven $\dot{\varepsilon} = \text{const}$) und Dauerstandversuche (Verformung jeweils bis $\dot{\varepsilon} = 0$ auf dem Wege durch Kurven $\sigma = \text{const}$) zum selben Resultat führen, insbesondere darf also die Spannung σ_0 nicht ohne weiteres mit der wahren Dauerstandfestigkeit identifiziert werden. Es bedürfte dies eben eines Beweises.

Die Darstellung in Fig. 3, S. 249, sollte durchaus kein Beweis dafür sein, daß der Nachweis eines endlichen σ_0 unmöglich ist, sondern nur veranschaulichen, daß die Bestimmung von σ_0 auf dem Wege der Extrapolation einer subjektiven Willkür unterworfen ist und deshalb fehlerhaft sein kann. Ob und wie σ_0 bestimmt werden kann, bedarf einer gesonderten Untersuchung. Ob Dauerstandversuche die Bestimmung von σ_0 leisten, muß nach dem Obigen dahingestellt bleiben.

Zu 3. Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Zugspannungen von der Verformungsgeschwindigkeit müssen die entsprechenden Versuche unterhalb der Rekristallisationstemperatur des verwendeten Metalls ausgeführt werden; denn der von der Rekristallisation herrührende Einfluß würde sich dem reinen Geschwindigkeitseinfluß, welcher allein durch die Zähigkeit des Materials bedingt ist, überlagern. Will man bei Raumtemperatur Versuche vornehmen, so sind beispielsweise Zink und Blei für diesen Zweck ungeeignet, trotzdem für diese Werkstoffe der bedeutende Geschwindigkeitseinfluß nicht abgeleugnet werden kann. Sehr wohl geeignet sind die Werkstoffe Magnesium, Kupfer, Stahl, Bronze, Aluminium u. a. Besonders geringe Abhängigkeit zeigt Aluminium.

Göttingen.

(Eingegangen 17. Januar 1933.)

BESPRECHUNGEN.

Friedrich Dessauer, 10 Jahre Forschung auf dem physikalisch-medizinischen Grenzgebiet. Hrsg. von Frdr. Dessauer. 4., 403 S. Mit 190 Abb. und einer Tafel. Bericht d. Inst. f. physik. Grundlagen d. Med. an der Universität Frankfurt a. M. Leipzig, Georg Thieme. 1931. RM 36.—.

In dem wissenschaftlichen Teil der vorliegenden Festschrift anläßlich des zehnjährigen Bestehens des Institutes von Dessauer sind 15 Aufsätze über verschiedene Themen zusammengestellt, die teils Originalarbeiten, teils Zusammenfassungen bereits an anderer Stelle veröffentlichter Arbeiten darstellen und von verschiedenen früheren und gegenwärtigen Mitarbeitern und Schülern, auch Freunden des Institutes verfaßt sind. Es ist bei der Fülle des Gebotenen nicht möglich, ausführlich auf alle Aufsätze, die den verschiedensten Arbeitsgebieten entnommen sind, einzugehen oder sie auch nur lückenlos aufzuzählen. — Einen großen Teil des Buches (150 Seiten) beanspruchen Untersuchungen über unipolar geladene Luft, die als Ergebnis zehnjähriger Experimente hier zum ersten Male der Öffentlichkeit unterbreitet werden. In mühevollen Versuchen haben die Verfasser Methoden zur willkürlichen Herstellung und Dosierung von Staubionen ausgearbeitet und die Wirkungen von mit solchen Ionen beladener Atemluft auf den gesunden und kranken menschlichen Organismus untersucht. — Von den weiteren Abhandlungen ist zu nennen der Aufsatz über das Grundproblem der biologischen Strahlenwirkung, der eine schöne Übersicht gibt über das gesamte bisher vorliegende Material und insbesondere eingeht auf die Dessauersche Punktwärmetheorie und deren Nachprüfung mittels der Strahlen-Eiweißreaktion von Nakashima und Rajewsky. — Die übrigen Kapitel des wissenschaftlichen Teiles behandeln hauptsächlich verschiedene Probleme der Strahlenphysik und -biologie; zwei von ihnen sind chemischen und je eines meteorologischen bzw. elektrischen Problemen gewidmet. — Der allgemeinhistorische Teil des Buches, der von dem wissenschaftlichen Teil räumlich nicht getrennt ist, gibt

Aufschluß über die Entstehung und Entwicklung des Dessauerschen Institutes und einen Überblick über die Mitarbeiter und Schüler des Institutes und deren Veröffentlichungen in dem verflossenen Zeitabschnitt.

Schon diese kurzen Andeutungen über die einzelnen Abschnitte und Kapitel läßt auf die Reichhaltigkeit der referierten Festschrift schließen. Bei ihrem näheren Studium wird der Leser sicherlich auf eine reiche Fülle interessanter Einzelheiten stoßen. W. Friedrich.

Pierre Fleury, Étalons Photométriques. 122 S. Mit 41 Fig. Editions de la Revue d'Optique théoretique et instrumentale. Paris 1932.

Das Buch ist ein Teil einer groß angelegten „Encyclopédie photométrique", die in sieben Teilen 27 (kleine) Bände umfassen soll, und von der bis jetzt 3 Bände erschienen sind. (Die sieben Teile sind: Allgemeines: 4 Bände; Physikalische Photometrie: 3 Bände; Visuelle Photometrie: 4 Bände; Extreme Fälle (z. B. γ-Strahlen): 4 Bände; Strahlungsmessung: 5 Bände; Messung der Absorption, Reflexion und Diffusion: 3 Bände; Dosierung der Strahlung: 4 Bände). — In dem vorliegenden 11. Buch behandelt Fleury in erschöpfender und klarer Darstellung die heikle Frage nach dem Normal der Lichtstärke. Nach einem einleitenden 1. Kapitel (Allgemeines, Definitionen) bringt er im 2. Kapitel die verschiedenen Versuche, eine Flamme als Einheit zu benutzen (Carzel-Lampe, Lampen von Hefner, Vernon-Harcourt, die Eastman-Kodak-Azetylenlampe u. a.). Im 3. Kapitel werden die als Normalen verwendeten Glühlampen beschrieben, im 4. die Versuche von Violle und anderen, die Einheit durch eine Fläche von glühendem Platin zu definieren. Im 5. Kapitel endlich sind die Versuche behandelt, bei denen ein schwarzer Köperr von bekannter Temperatur als Lichtquelle dient.

Das anregend und mit großer Sachkenntnis geschriebene Buch dürfte — nicht zuletzt wegen seiner zahlreichen Literaturangaben — auch von den deutschen Physikern freundlich aufgenommen werden. v. Angerer.

Mathematik und ihre Anwendungen. Bd. X: W. Müller, Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten. X u. 367 S. Mit 120 Textfiguren. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft. 1932. RM 21.—, geb. RM 22.80.

Das Buch gibt eine tiefgehende Einführung in das weitausgedehnte Gebiet der mathematischen Behandlung der Bewegung zäher Flüssigkeiten. Der Verf. geht hierbei von dem allgemeinen elastischen Zustand der Materie aus und entwickelt von hier aus die auf die reibenden Flüssigkeiten bezüglichen Grundgleichungen, Impuls- und Energiesatz. Die Behandlung des eigentlichen Stoffes wird eröffnet durch die stationäre laminare Strömung zwischen ebenen Wänden. Dann folgt u. a. die stationäre Strömung durch zylindrische Rohre, die Behandlung einiger instationärer Bewegungen, die Widerstandsberechnung umströmter Körper für kleine Reynoldssche Zahlen, die Prandtlsche Widerstandstheorie für große Reynoldssche Zahlen sowie die Elemente der Oseenschen asymptotischen Theorie des Widerstandes. Je ein besonderes Kapitel ist den stationären und instationären Drehbewegungen fester Körper in zähen Flüssigkeiten gewidmet. Das letzte Kapitel gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der verschiedenen Turbulenz-Theorien.

Durch dieses Werk wird das Eindringen in das für den Physiker mathematisch nicht immer ganz einfache Gebiet außerordentlich erleichtert. Pflegt der Verf. doch die mathematischen und physikalischen Voraussetzungen des behandelten Problems besonders herauszuschälen, wogegen besonders weitschweifige und umständliche Rechnungen, die das Gesamtbild leicht verwirren würden — wie in der Oseenschen Widerstandstheorie —, unterdrückt sind. Ein Zurückgreifen auf heute oft nur schwer zugängliche Originalarbeiten — wie z. B. die ersten Göttinger Grenzschicht-Dissertationen — wird hierdurch häufig entbehrlich sein. Die Behandlung ist dabei nicht allein abstrakt mathematisch, sondern wird in allen Teilen durch die Anschauung weitgehend unterstützt. In vielen Fällen sind die Endformeln der Rechnung in Diagrammen ausgewertet und ermöglichen so eine gute Vorstellung des physikalischen Sachverhaltes. Selbst photographische Strömungsaufnahmen fehlen nicht! Besonders zu begrüßen ist auch die große Zahl von Stromlinienzeichnungen, die nach Angabe des Verf. nicht skizziert, sondern in den meisten Fällen neu punktweise genau konstruiert sind und auf diese Weise den gesamten Bewegungsvorgang auch quantitativ richtig veranschaulichen

R. Hermann.

J. Nikuradse, Gesetzmäßigkeiten der turbulenten Strömung in glatten Rohren. Din A 4, 36 S. Mit 39 Abbildungen und 9 Zahlentafeln. Berlin, VDI-Verlag. 1932. Forschungsheft 356. RM 5.—.

Es wurden Widerstand und Geschwindigkeitsverteilung der turbulenten Rohrströmung bis zu Reynoldsschen Zahlen von $3240 \cdot 10^3$ bestimmt. Die Bearbeitung des umfangreichen Versuchsmaterials betrifft u. a. die turbulente Austauschgröße und den Mischungsweg sowie den Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung und des Widerstandes mit den neueren Überlegungen von v. Kármán und Prandtl.

R. Hermann.

W. H. Rodebush und E. K. Rodebush, An Introductory Course in Physical Chemistry. Gr.-8°. XIII u. 421 S. Mit 109 Figuren. New York 1932. D. van Nostrand Company, Inc. Preis: $ 3.75.

Diese Einführung ist frisch und anregend geschrieben, und zwar von einem grundsätzlich modernen Standpunkt aus, so daß sie in vielen Dingen von dem einigermaßen traditionell gewordenen Schema abweicht. Offenbar ist sie als Vorbereitung zu dem im angelsächsischen Sprachgebiete maßgebenden größeren Lehrbuch von H. A. Taylor u. a. (Treatise of Physical Chemistry) gedacht, das in dieser Zeitschrift nicht angezeigt wurde. Die Verfasser benützen eine sehr anschauliche Darstellungsweise und vermeiden weitgehend die eingehendere mathematische Behandlung. Jedem

Kapitel sind Aufgaben angefügt, deren Lösung dem Studenten eine heilsame Gewissenserforschung verschaffen wird. Besonders eingehend wird die moderne Entwicklung der Gaskinetik behandelt. Das Buch dürfte eine der besten heute vorliegenden Einführungen sein und nicht nur Anregungen verbreiten und ernstliches Interesse wecken, sondern auch bereits dem Anfänger eine Reihe von gut formulierten grundlegenden Sätzen und Anschauungen mitgeben, ohne die er der Fülle der Erscheinungen unnötig hilflos gegenübersteht. Gerade die oft unbekümmert naive, aber sehr geschickte Formulierung von solchen Sätzen und Ansichten, die im Rahmen des Buches nicht in ein theoretisch begründetes System gebracht werden können, bedeutet pädagogisch einen wertvollen charakteristischen Zug dieses Buches, der seine Lektüre auch in physikalischen Kreisen empfehlen dürfte. L. Ebert.

G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde. 4. Auflage. Leipzig 1932. Verlag Leopold Voß. Brosch. RM 48.—, geb. RM 49.50.

Der Problemkreis der Metallforschung hat sich während des letzten Jahrzehntes wesentlich erweitert. In den ersten zwanzig Jahren dieses Jahrhunderts standen die Umwandlungsvorgänge in den reinen Metallen und die Strukturverhältnisse der Legierungen im Vordergrunde der wissenschaftlichen Erörterung. Die Phasenregel, die thermische Analyse und das Mikroskop waren das Rüstzeug, mit Hilfe dessen man die Probleme behandelte und löste. Es war möglich, die Abhängigkeit einer Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften, wie Härte, Festigkeit, elektrische und thermoelektrische Größen, von der Struktur zu verstehen. Das Wissen um diese Dinge pflegte man als „Metallographie" zusammenzufassen, und auch die ersten drei Auflagen des Tammannschen Werkes sind unter dem Titel: „Lehrbuch der Metallographie" erschienen.

Während des letzten Dezenniums hat uns die Physik neue Hilfsmittel geliefert, welche tief in die Eigenschaften und Eigenheiten des festen Zustandes einzudringen und z. B. die Vorgänge bei der mechanischen Beanspruchung und plastischen Deformation der metallischen Werkstoffe verständlich zu machen gestatten. Vor allem brachte die Anwendung der Röntgenanalyse gewaltige Fortschritte. Sie ermöglichte die Feinuntersuchung der Kristallite, ihrer Konstanten, ihrer Größe, ihrer Orientierung und Lageveränderung. Neue Methoden zur bequemen Verflüssigung von Wasserstoff und Helium machten das Studium der elektrischen Leitfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes durchführbar, führten Kamerlingh Onnes auf die rätselhafte Erscheinung der Sprungpunkte und der Supraleitfähigkeit und regten neue Untersuchungen und Überlegungen über das Wesen des metallischen Zustandes an.

Aber auch chemische Probleme gibt es in Fülle: wie die Natur der intermetallischen Verbindungen, ihre Übergänge in Mischkristallegierungen und deren Rolle bei den sog. Vergütungserscheinungen. Alles das führt auf theoretisch und praktisch bedeutsame Fragen. Erwähnt seien hier noch die Korrosionserscheinungen.

Es ist ein großes Verdienst der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, daß sie seit dem Jahre 1925 die Metallforschung in ihre Gemeinschaftsaufgaben einbezogen und reiche Mittel für sie zur Verfügung gestellt hat. So ist es möglich gewesen, in den Laboratorien der Hochschulen und in den Forschungsinstituten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und anderer Organisationen in breitester Front Untersuchungen über die Physik und Chemie der Metalle in Angriff zu nehmen.

Der Verfasser unseres Buches, Herr Tammann, ist selbst führend und forschend auf diesem Gebiete tätig gewesen und hat schon früher in seinem Lehrbuche der Metallographie den jeweiligen Stand der Metallkunde gezeichnet. Die Vielheit des Neuen hat ihn veranlaßt, in der vierten Auflage eine Namensänderung vorzunehmen. Er schenkt uns in ihr ein „Lehrbuch der Metallkunde", in der er das grundsätzlich Wichtige aus der Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen in übersichtlicher Weise zusammengetragen und erörtert hat. Als Einteilungsprinzip für den umfangreichen Stoff dient ihm die Komponentenzahl der metallischen Systeme. Den Einstoffsystemen läßt er die Zwei- und Dreistoffsysteme folgen.

Das Buch ist eine Fundgrube für alle, welche sich mit den Erscheinungen an metallischen Stoffen zu beschäftigen haben. Man begegnet einem Reichtum auch an weniger bekannten Phänomenen und originellen Ideen für ihre Erklärung. Nach dem wertvollen Tammannschen Werke wird man gern greifen, wenn man in die Lage kommt, sich mit Fragen der Metallphysik beschäftigen zu müssen. R. Schenck.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin der Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik Dr. K. Philipp.

Gestorben: Der ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule Bucuresti Dr. Emil Severin.

Gesuche.

Promovierter Physiker

mit zweijähriger Industriepraxis (Optische Industrie) und vierjähriger Hochschulassistententätigkeit sucht entsprechenden Wirkungskreis in Lehr-, Forschungs- oder Industriebetrieb. Auch Ausland angenehm.

Gefl. Zuschriften unter **S. H. 42** an den Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, erbeten.

Promovierter

Physiker mit langjährigen praktischen Erfahrungen der mechanischen, technologischen, elektrischen

Materialprüfung,

geübter Experimentator, anerkannter Fachschriftsteller, sucht sich in geeignete, auch Assistenten-Stellung zu verändern. Zuschriften erbeten unter **S. H. 43** an den Verlag dieser Zeitschrift.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.